

Beschreibung

METALLKOMPLEXE MIT BIPODALEN LIGANDEN

Chelatkomplexe und Organometallverbindungen werden in naher Zukunft als funktionelle Materialien in einer Reihe verschiedenartiger Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz finden. Bei den auf organischen Komponenten basierenden organischen Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus vgl. US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den organischen lichtemittierenden Dioden (OLEDs), ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios bzw. Digitalkameras mit "Organischem Display" der Firmen Pioneer und Kodak belegen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen.

Eine Entwicklung hierzu ist die Verbesserung von Elektronentransportmaterialien und blauen Singulettensendern auf Basis von Metall-Chelatkomplexen, wobei hier insbesondere Aluminium- und Lanthan-Chelat-Komplexe von Interesse sind. Eine weitere Entwicklung, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz metallorganischer Komplexe, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen (M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 1999, 75, 4-6). Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen als Phosphoreszenzmitter eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese Entwicklung durchsetzen wird, hängt davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplet-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen.

In beiden Fällen muß der effiziente chemische Zugang zu den entsprechenden Chelat-Komplexen bzw. Organometall-Verbindungen gegeben sein. Von besonderem Interesse ist dies jedoch vor dem Hintergrund der Knaptheit der Edelmetalle Ruthenium, Osmium, Rhodium, Iridium; Palladium, Platin und Gold.

In der Literatur wurden bis jetzt zwei grundlegende Bautypen von OLEDs, die Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzemitter als farbgebende Komponenten enthalten, beschrieben, die sich in ihrem Schichtaufbau unterscheiden. Diese OLED-Typen werden z. B. in WO 04/058911 ausführlich beschrieben.

Die Kenndaten der OLEDs gemäß dem Stand der Technik zeigen unter anderem folgende Schwachpunkte:

1. Die operative Lebensdauer ist in den meisten Fällen noch deutlich zu gering, was einer Einführung von langlebigen OLEDs im Markt entgegensteht.
2. Aus den Effizienz-Helligkeits-Kurven geht hervor, daß die Effizienz mit steigender Helligkeit häufig stark abnimmt. Dies bedeutet, daß die in der Praxis notwendigen großen Helligkeiten nur über eine hohe Leistungsaufnahme erreicht werden können. Große Leistungsaufnahmen setzen aber große Batterieleistungen portabler Geräte (Mobile-Phones, Laptops, etc.) voraus. Außerdem kann die große Leistungsaufnahme, die zum großen Teil in Wärme umgesetzt wird, zur thermischen Schädigung des Displays führen.

Bei der oben erläuterten OLED-Vorrichtung wurden bzw. werden die oben genannten Funktionsmaterialien intensiv optimiert.

Seit einiger Zeit werden Metallkomplexe als ETM (Elektronentransportmaterial) (z. B. AlQ₃, C. W. Tang et al., Applied Phys. Lett., 1987, 51(12), 913; ZnQ₂ S.-J. Jung et al., J. Korean Electrochemical Society, 2000, 3(1), 1), als HBM (Lochblockiermaterial) (z. B. B-AlQ₃, R. Kwong et al., Applied Physics Letters, 2002, 81(1), 162), als Matrixmaterial in der EML (Emissionsschicht) (z. B. B-AlQ₃, C. H. Chen et al., Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1998, 3421, 78), als Singulett-Emitter (z. B. AlQ₃, ZnQ₂ und andere Komplexe, S. Tokito et al., Synthetic Metals, 2000, 111 – 112, 393) und als Triplett-Emitter (z. B. Ir(PPy)₃, WO 00/70655; z. B. Ir(TPy)₃ und Ir(BTPy)₃, S. Okada et al., Proceedings of the SID, 2002, 52.2, 1360) eingesetzt. Triplettmitter auf der Basis von Platinkomplexen sind ebenfalls seit einiger Zeit bekannt, wobei neben Komplexen zweizähniger Liganden (z. B. Brooks et al., Inorg. Chem., 2002, 41, 3055-3066) auch solche vierzähniger makrocyclischer Liganden (z. B. PtOEP, L. R. Milgrom, Polyhedron, 1988, 7(1), 57; M. A. Baldo, Nature, 1998, 395(6698), 151-154) bekannt sind. Diese Komplexe des zweiwertigen Platins (d⁸-Konfiguration) sind, wie die überwiegende Zahl der Platin(II)-Komplexe, planar bzw. fast planar gebaut. Im Feststoff aggregieren diese planaren Komplexeinheiten derart, daß es zur

Ausbildung starker und häufig kooperativer Ligand-Ligand-, Metall-Metall- oder Ligand-Metall-Wechselwirkungen kommt.

Neben den individuellen, für jedes Material spezifischen Schwachpunkten besitzt die Klasse der bekannten Metallkomplexe generelle Schwachpunkte, die im folgenden kurz aufgezeigt werden:

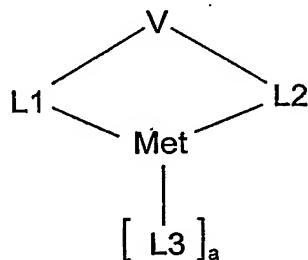
1. Viele der bekannten Metallkomplexe, insbesondere solche, die Hauptgruppenmetalle wie Aluminium oder Übergangsmetalle mit d^{10} -Konfiguration wie Zink enthalten, weisen eine zum Teil erhebliche Hydrolyseempfindlichkeit auf, die so weit gehen kann, daß der Metallkomplex schon nach kurzer Exposition an Luft merklich zersetzt wird. Andere dagegen, wie zum Beispiel das als Elektronentransportmaterial verwendete AlQ_3 und ZnQ_2 , neigen zur Anlagerung von Wasser. Die starke Hygroskopie dieser und ähnlicher Aluminium- und Zinkkomplexe ist ein entscheidender praktischer Nachteil. AlQ_3 , welches unter normalen Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt wird, enthält neben den Hydroxychinolin-Liganden immer noch ein Molekül Wasser pro Komplex-Molekül (vgl. z. B.: H. Schmidbaur et al., Z. Naturforsch., 1991, 46b, 901-911). Dieses ist extrem schwer zu entfernen. Für die Verwendung in OLEDs müssen AlQ_3 und ZnQ_2 deshalb in komplizierten, mehrstufigen Sublimationsverfahren aufwendig gereinigt und im Anschluß daran unter Wasserausschluß in einer Schutzgasatmosphäre gelagert und gehandhabt werden. Weiterhin wurden große Schwankungen in der Qualität einzelner AlQ_3 -Chargen, sowie eine schlechte Lagerstabilität festgestellt (S. Karg, E-MRS Konferenz, 2000, Straßburg).
2. Viele der bekannten Metallkomplexe besitzen eine geringe thermische Stabilität. Diese führt bei einer Vakuumdeposition zwangsläufig immer zur Freisetzung organischer Pyrolyseprodukte, die zum Teil schon in geringen Mengen die operative Lebensdauer der OLEDs erheblich verringern (z. B.: R. G. Charles, J. Inorg. Nucl. Chem., 1963, 25, 45; über die thermische Stabilität von MQ_2).
3. Ebenso bedingt die starke Wechselwirkung der Komplexeinheiten im Feststoff, insbesondere bei planaren Komplexen von d^8 -Metallen wie Platin(II), die Aggregation der Komplexeinheiten in der Emitterschicht, sofern der Dotierungsgrad etwa 0.1 % überschreitet, was nach derzeitigem Stand der Technik der Fall ist. Diese Aggregation führt bei Anregung (optisch oder elektrisch) zur Bildung sogenannter Excimere bzw. Exciplexe. Diese Aggregate weisen häufig eine unstrukturierte breite Emissionsbande auf, was die Erzeugung von reinen Grundfarben (RGB) erheblich erschwert bzw. vollständig unmöglich macht. In der Regel sinkt auch die Effizienz für diesen Übergang.

4. Aus dem oben gesagten geht außerdem hervor, daß die Emissionsfarbe stark vom Dotierungsgrad abhängt, einem Parameter, der insbesondere in großen Produktionsanlagen nur mit erheblichem technischen Aufwand exakt kontrolliert werden kann.

Es bestand daher ein Bedarf an alternativen Verbindungen, die die oben genannten Schwachpunkte nicht aufweisen.

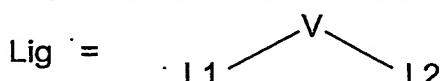
Es wurde überraschend gefunden, daß Metallkomplexe vierzähniger chelatisierender, nicht makrocyclischer Liganden hervorragende Eigenschaften bei der Verwendung als Elektronentransportmaterial, als Lochblockiermaterial, als Matrixmaterial in der EL, als Singulett-Emitter oder auch als Triplet-Emitter zeigen, wobei die jeweilige, konkrete Funktion durch die geeignete Wahl des Metalls und des geeigneten zugehörigen Liganden bestimmt wird. Diese Klasse der Metallkomplexe und deren Verwendung als Funktionsmaterialien in opto-elektronischen Komponenten ist neu und bisher in der Literatur nicht beschrieben, ihre effiziente Darstellung und Verfügbarkeit als Reinstoff ist hierfür aber von großer Bedeutung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der Struktur 1,



Struktur 1

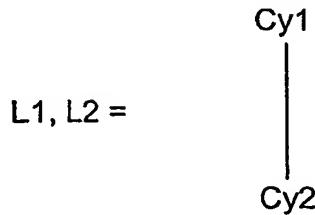
dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Metall Met enthalten, koordiniert an einen vierzähnig chelatisierenden Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

wobei V eine verbrückende Einheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe enthält und die zwei Teilliganden L1 und L2, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten

sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die zwei Teilliganden L1 und L2 der Struktur 3 genügen,



Struktur 3

wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, je einem substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclus entsprechen, bevorzugt einem aromatischen Cyclus, der jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclus gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall (Met) gebunden ist;

und wobei L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein ein- oder zweizähniger, neutraler oder monoanionischer Ligand ist und wobei a gleich 0, 1 oder 2 ist.

Die Brücke V ist dadurch gekennzeichnet, daß sie die Bildung von einkernigen Metallkomplexen der Struktur 1 fördert und die Bildung von Koordinationspolymeren bei Umsetzung des Liganden der Struktur 2 mit Metallverbindungen nicht oder nur in untergeordnetem Maße auftritt.

Die Homo- oder Heterocyclen Cy1 und Cy2 können auch zusätzlich über Substituenten miteinander verknüpft sein und so ein polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen. Ebenso können sie über eine gemeinsame Kante statt über eine Einfachbindung miteinander verknüpft sein.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese elektrisch neutral, sind.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß L1 = L2 ist.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, dass Cy1 ungleich Cy2 ist. Dabei bindet bevorzugt einer

der beiden Cyclen über eine Metall-Kohlenstoff-Bindung und der andere über ein Donoratom ungleich Kohlenstoff, besonders bevorzugt über N, P oder S.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen gemäß Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrückende Einheit V 1 bis 40 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe (Gruppe 13, 14, 15 oder 16 gemäß IUPAC) oder einen 3- bis 6-gliedrigen Homo- oder Heterocyclus aufweist. Diese bilden das Grundgerüst der verbrückenden Einheit. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Struktur 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verknüpfungseinheit V 1 bis 6 verbrückende Atome enthält oder ein 3- bis 6-gliedriger Homo- oder Heterocyclus ist. Dabei kann die verbrückende Einheit V auch unsymmetrisch aufgebaut sein, d. h. die Verknüpfung von V zu L1 und L2 muß nicht identisch sein.

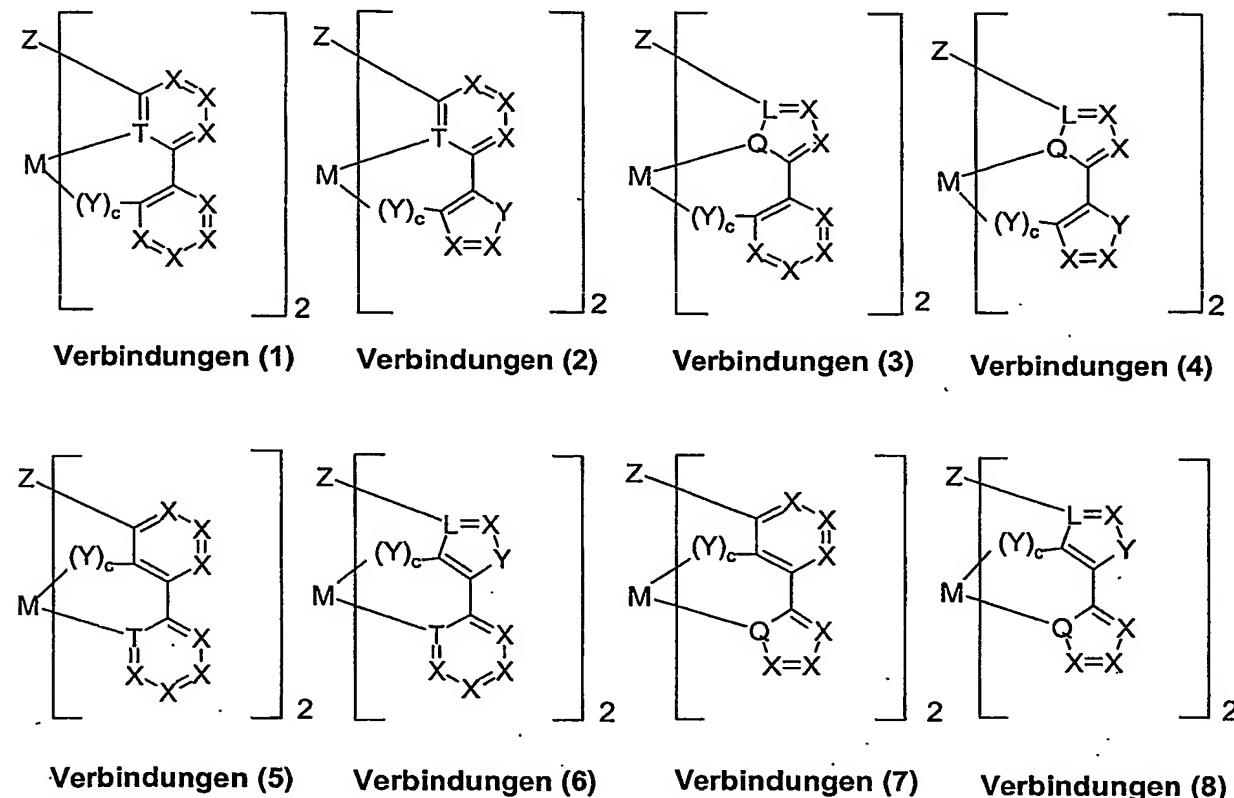
Besonders bevorzugt sind Verknüpfungseinheiten V, bei denen gilt:

- V ist BR^1 , $-(CR_2)R^1B(CR_2)$, $-O-R^1B-O-$, $-O-(R^1O)B-O-$, $-CR_2O-R^1B-OCR_2$, $-(CR_2CR_2)R^1B(CR_2CR_2)$, $C=O$, $C=NR^1$, $C=S$, CR_2 , $CR(OH)$, $CR(OR^1)$, $C(NR^1)_2$, $-(CR_2)R_2C(CR_2)$, $-(CR_2CR_2)R_2C(CR_2CR_2)$, $-(SiR_2)R_2C(SiR_2)$, $-(SiR_2CR_2)R_2C(CR_2SiR_2)$, $-(CR_2SiR_2)R_2C(SiR_2CR_2)$, $-(SiR_2SiR_2)R_2C(SiR_2SiR_2)$, $cis-RC=CR$, $1,2-C_6H_4$, $1,3-C_6H_4$, SiR_2 , $Si(OH)_2$, $Si(OR^1)_2$, $-(CR_2)R_2Si(CR_2)$, $-(CR_2CR_2)R_2Si(CR_2CR_2)$, $-(SiR_2)R_2Si(SiR_2)$, $-(SiR_2CR_2)R_2Si(CR_2SiR_2)$, $-(CR_2SiR_2)R_2Si(SiR_2CR_2)$, $-(SiR_2SiR_2)R_2Si(SiR_2SiR_2)$, R^1N , $-(CR_2)R^1N(CR_2)$, $-(CR_2CR_2)R^1N(CR_2CR_2)$, FP , FPO , R^1P , R^1As , R^1Sb , R^1Bi , R^1PO , R^1AsO , R^1SbO , R^1BiO , R^1PSe , R^1AsSe , R^1SbSe , R^1BiSe , R^1PTe , R^1AsTe , R^1SbTe , R^1BiTe , $-O-R^1PO-O-$, $-O-(R^1O)PO-O-$, $-CR_2O-R^1PO-OCR_2$, $-OCR_2-R^1PO-CR_2O-$, O , S , Se , $-(CR_2)O(CR_2)$, $-(CR_2)S(CR_2)$, $-(CR_2)(O)S(CR_2)$ oder $-(CR_2)(O)_2S(CR_2)$ oder entsprechende unsymmetrische Analoga;
- R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO_2 , CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-R^1C=CR^1$, $-C\equiv C-$, $Si(R^1)_2$, $Ge(R^1)_2$, $Sn(R^1)_2$, $C=O$, $C=S$, $C=Se$, $C=NR^1$, $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$ oder $-CONR^1-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; und

R^1, R^2 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

Insbesondere bevorzugt sind Metallkomplexe gemäß den Verbindungen (1) bis (8) gemäß Schema 1, die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L^3 tragen können, wie oben beschrieben.

Schema 1:

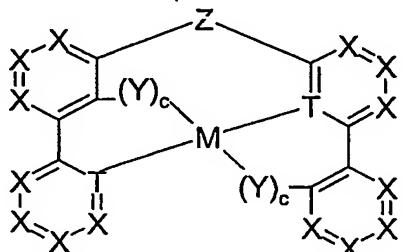


wobei R, R^1 und R^2 dieselbe Bedeutung haben, wie oben beschrieben, und die weiteren Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

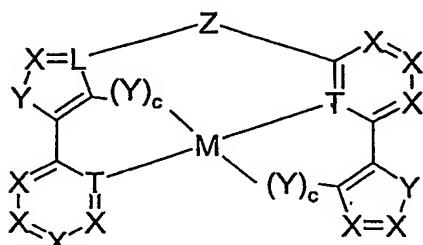
- M ist Be, Mg; Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd oder Hg;
- L ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N oder P;
- Q ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, O, S, Se oder Te;
- T ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N oder P;
- X ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N oder P;
- Y ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR^1 , O, S, Se, Te, SO, SeO , TeO ; SO_2 , SeO_2 oder TeO_2 ;
- Z hat dieselbe Bedeutung, wie oben für V beschrieben;
- c ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

Darüberhinaus sind ebenfalls bevorzugt die Verbindungen (9) bis (12), gemäß Schema 2, die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L3 tragen können, wie oben beschrieben.

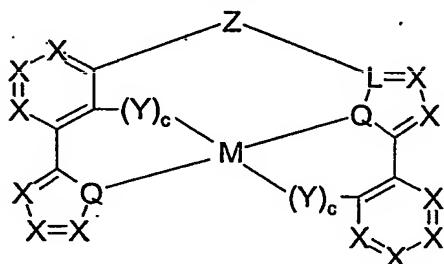
Schema 2:



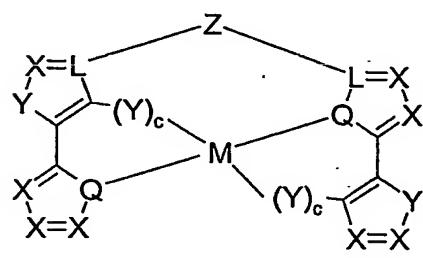
Verbindungen (9)



Verbindungen (10)



Verbindungen (11)

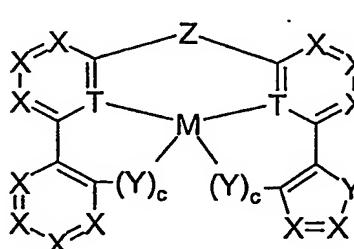


Verbindungen (12)

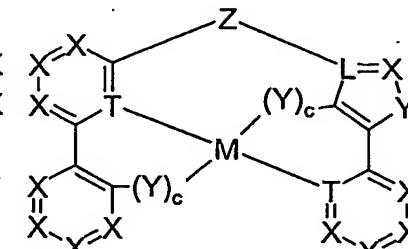
wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, R² und c die oben angegebene Bedeutung haben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Verbindungen, die gleichzeitig Liganden vom Typ wie bei Verbindungen (1), (2), (3) und/oder (4) aufweisen, d. h. gemischte Ligandsysteme. Diese werden durch die Formeln (13) bis (30) - gemäß Schema 3 - beschrieben, die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L3 tragen können, wie oben beschrieben:

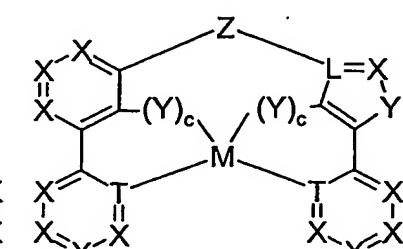
Schema 3:



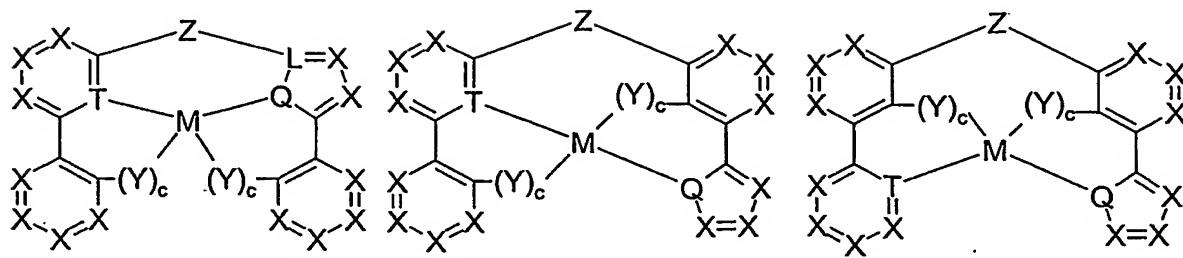
Verbindungen (13)



Verbindungen (14)



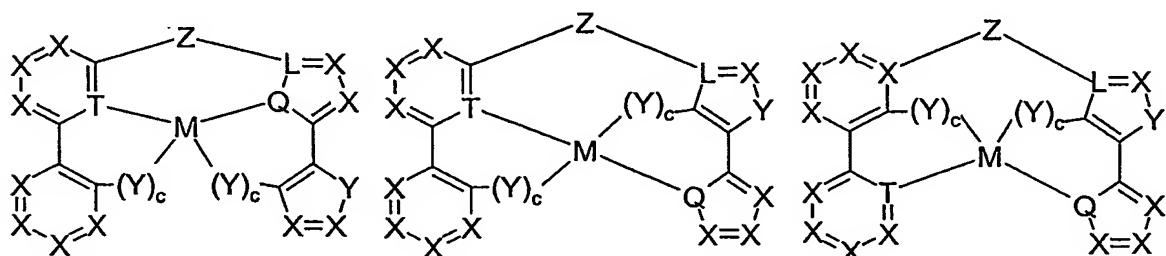
Verbindungen (15)



Verbindungen (16)

Verbindungen (17)

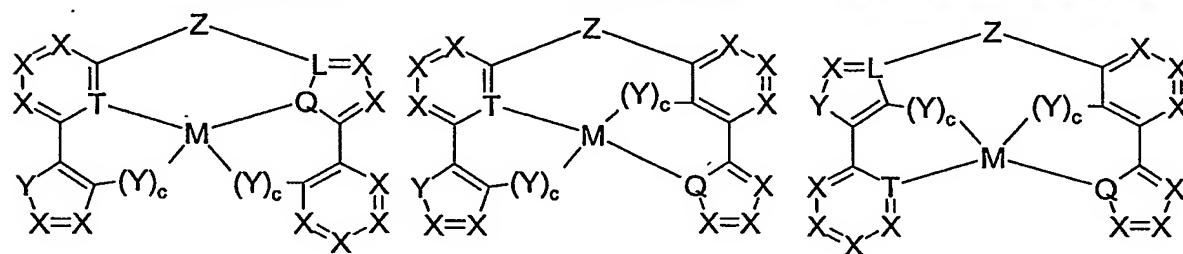
Verbindungen (18)



Verbindungen (19)

Verbindungen (20)

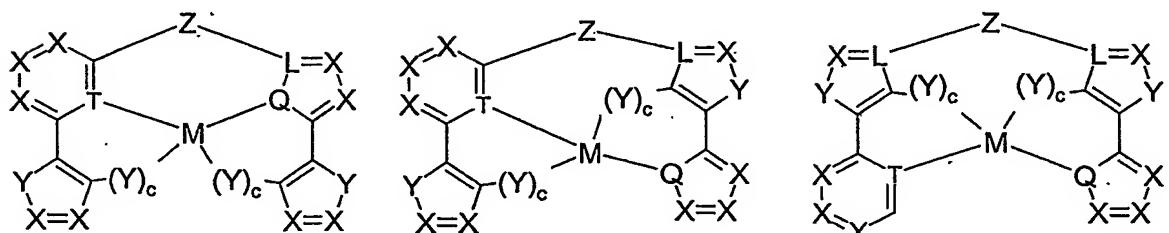
Verbindungen (21)



Verbindungen (22)

Verbindungen (23)

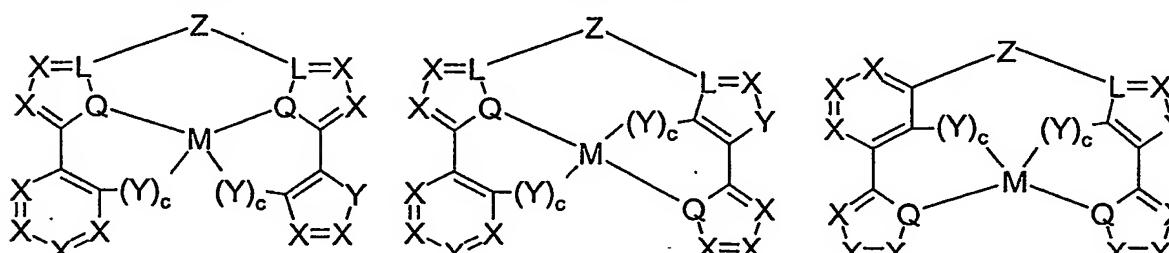
Verbindungen (24)



Verbindungen (25)

Verbindungen (26)

Verbindungen (27)



Verbindungen (28)

Verbindungen (29)

Verbindungen (30)

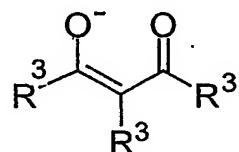
wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, R² und c die oben angegebene Bedeutung haben.

Gegebenenfalls können die Verbindungen der Struktur 1 bzw. die Verbindungen (1) bis (30) weitere ein- oder mehrzähnige, kationische, neutrale oder anionische Liganden tragen, wie oben bereits beschrieben. Diese werden durch den Liganden L3 beschrieben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Struktur 1 bzw. die Verbindungen (1) bis (30), dadurch gekennzeichnet, daß der Teilligand L3, wenn vorhanden, ein zweizähnig chelatisierender Ligand ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L3 ein monoanionischer Ligand gleich oder verschieden den Teilliganden L1 bzw. L2.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist L3 ein Ligand gemäß Struktur (4),



Struktur (4)

wobei R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine C₁ bis C₂₀ Alkylgruppe, eine C₁ bis C₂₀ Alkoxygruppe, eine C₄ bis C₂₀ Aryl- oder Heteroarylgruppe oder eine C₄ bis C₂₀ Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe darstellt und ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol M = Be, Mg, Pt oder Zn gilt und der Index a = 0 ist.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen c = 0 und M = Pt gilt.

Weiterhin bevorzugt sind erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol M = Rh oder Ir, besonders bevorzugt M = Ir, gilt und der Index a = 1 mit einem zweizähnigen monoanionischen Liganden L3 oder a = 2 mit einzähnigen monoanionischen Liganden L3 ist.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol L = C oder N gilt, besonders bevorzugt L = C.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol Q = O oder S gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol T = N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol X = CR oder N gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol Z = BR¹, CR₂, CO, SiR¹₂, R¹N, FP, FPO, R¹P, R¹PO, -CR₂CR₂-, -CR₂-O-CR₂-, -O-(OR¹)PO-O-, cis-CR=CR, -CR₂-BR¹-CR₂-, -CR₂-CO-CR₂-, -CR₂-CR₂-CR₂- oder -CR₂-NR¹-CR₂ gilt.

Bevorzugt sind ebenfalls erfindungsgemäße Verbindungen (1) bis (30), bei denen für das Symbol R = H, F, Cl, Br, I, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können, gilt.

In den Verbindungen (1) bis (30) können durch die Reste R aliphatische, olefinische oder aromatische Ringsysteme aufgespannt werden.

Sofern in den Verbindungen (1) bis (30) durch die Reste R aromatische Ringsysteme aufgespannt werden, sind diese bevorzugt Benzen, 1- bzw. 2-Naphthalin, 1-, 2- bzw. 9-Anthracen, 2-, 3- bzw. 4-Pyridin, 2-, 4- bzw. 5-Pyrimidin, 2-Pyrazin, 3- bzw. 4-Pyridazin, Triazin, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- bzw. 8-Chinolin, 2- bzw. 3-Pyrrol, 3-, 4-, 5-Pyrazol, 2-, 4-, 5-Imidazol, 2-, 3-Thiophen, 2-, 3-Selenophen, 2- bzw. 3-Furan, 2-(1,3,4-Oxadiazol), Indol und Carbazol.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch folgende generelle Eigenschaften aus:

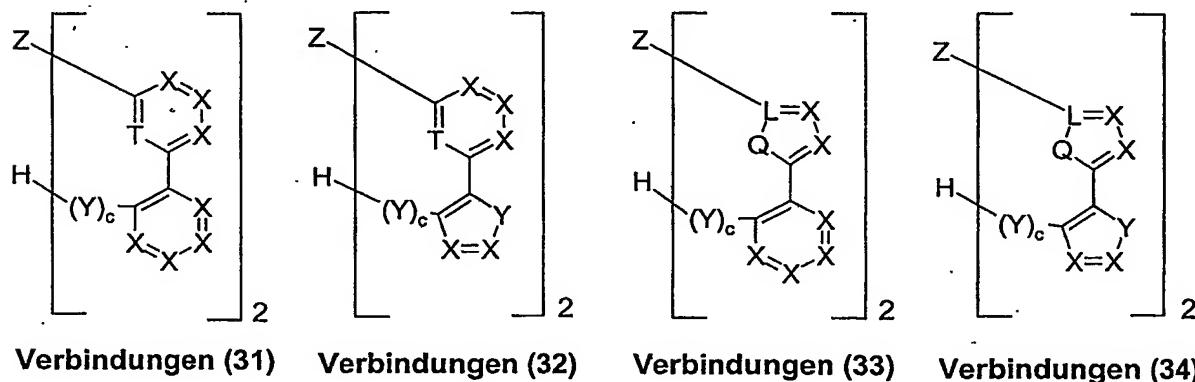
1. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen - im Gegensatz zu vielen bekannten Metallkomplexen, die der teilweisen oder vollständigen pyrolytischen Zersetzung bei Sublimation unterliegen - eine große thermische Stabilität auf. Diese gilt besonders für die erfindungsgemäßen Platin- und Iridiumkomplexe vierzählig chelatisierender Liganden, die neben dativer Koordination über ein Heteroatom auch wenigstens eine Arylkohlenstoff-Platin- bzw. -Iridium-Bindung enthalten. Die hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Verbindungen führt bei Verwendung in entsprechenden Vorrichtungen zu einer deutlichen Erhöhung der operativen Lebensdauer.
2. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen keine erkennbare Hydrolyse bzw. Hygroskopie auf. Lagerung für mehrere Tage bzw. Wochen unter Zutritt von Luft und Wasserdampf führt zu keinen Veränderungen der Substanzen. Die Anlagerung von Wasser an die Verbindungen konnte nicht nachgewiesen werden. Dies hat den Vorteil, daß die Substanzen unter einfacheren Bedingungen gereinigt, transportiert, gelagert und für den Einsatz vorbereitet werden können.
3. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als Elektronentransportmaterial in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten, d. h. hohen Helligkeiten, sehr gute Effizienzen erreicht.
4. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt als Lochblockiermaterial in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen - führen in diesen zu hohen Effizienzen, die insbesondere unabhängig von den verwendeten Stromdichten sind. Damit werden auch bei hohen Stromdichten sehr gute Effizienzen erreicht. Außerdem sind die erfindungsgemäßen Materialien stabil gegen Löcher, was bei anderen Metallkomplexen, z. B. AlQ_3 und analogen Verbindungen, nicht in ausreichendem Maße gegeben ist (Z. Popovic et al., Proceedings of SPIE, 1999, 3797, 310-315).
5. Die erfindungsgemäßen Verbindungen - eingesetzt in Elektrolumineszenz-Vorrichtungen als Emissionsmaterial in reiner Form oder als Emissionsmaterial dotiert in ein Matrixmaterial oder als Matrixmaterial in Kombination mit einem Dotanden - führen zu hohen Effizienzen, wobei sich die Elektrolumineszenz-Vorrichtungen durch steile Strom-Spannungs-Kurven und besonders durch lange operative Lebensdauern auszeichnen.
6. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die strukturellen Vorgaben so gestaltet, daß sie nicht planar sind und damit eine Aggregation unter Ausbildung

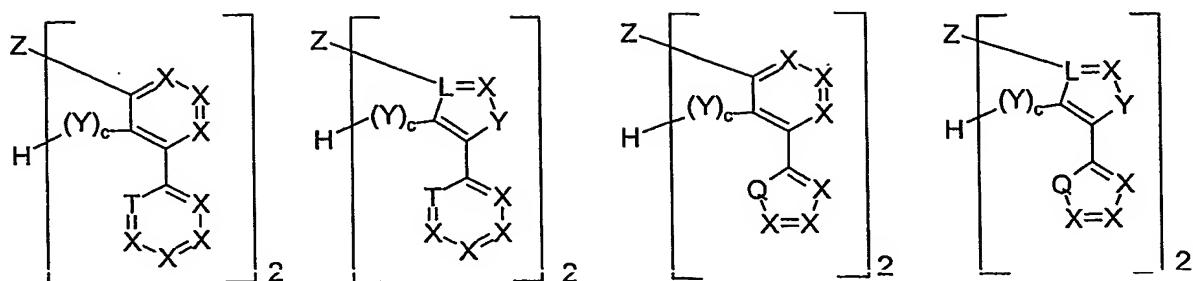
starker Metall-Metall-, Metall-Ligand- oder Ligand-Ligand-Wechselwirkungen unterdrückt wird.

7. Die Unterdrückung der Aggregation dieser Verbindungen führt zum einen zu schmalen Emissionsbanden und damit reineren Emissionsfarben. Zum anderen ist die Emissionsfarbe über weite Bereiche unabhängig vom Dotierungsgrad, was für technische Anwendungen von großem Vorteil ist.
8. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden sein zu wollen, ist der strukturell starre Aufbau der erfindungsgemäßen Verbindungen hohen Quanteneffizienzen der Emissionsübergänge förderlich.
9. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut reproduzierbar in verlässlich hoher Reinheit herstellbar und weisen keine Chargenschwankung auf.
10. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zum Teil exzellente Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln auf, wobei die Löslichkeit durch eine geeignete Wahl des Substitutionsmusters, z. B. durch Einführung verzweigter Alkylketten in der Brücke V bzw. Z, maßgeschneidert werden kann. Damit sind diese Materialien auch aus Lösung durch Beschichtungs- oder Drucktechniken verarbeitbar. Auch bei der üblichen Verarbeitung durch Verdampfung ist diese Eigenschaft von Vorteil, da so die Reinigung der Anlagen bzw. der eingesetzten Schattenmasken durch Waschen erheblich erleichtert wird.

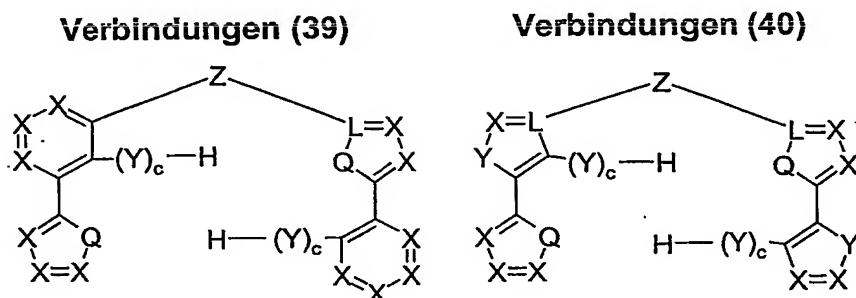
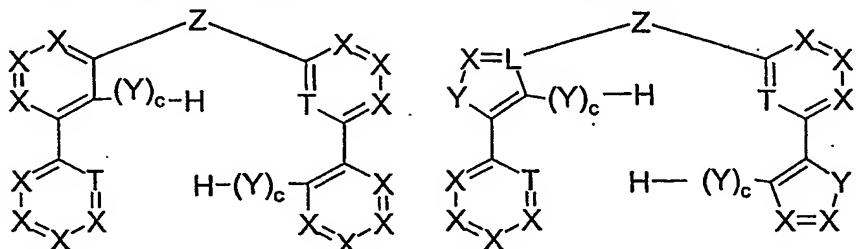
Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die Verbindungen (31) bis (60) gemäß Schema 4:

Schema 4



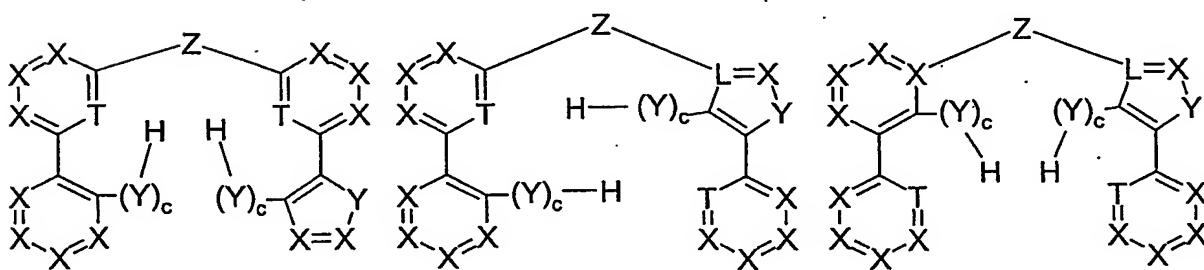


Verbindungen (35) Verbindungen (36) Verbindungen (37) Verbindungen (38)



Verbindungen (41)

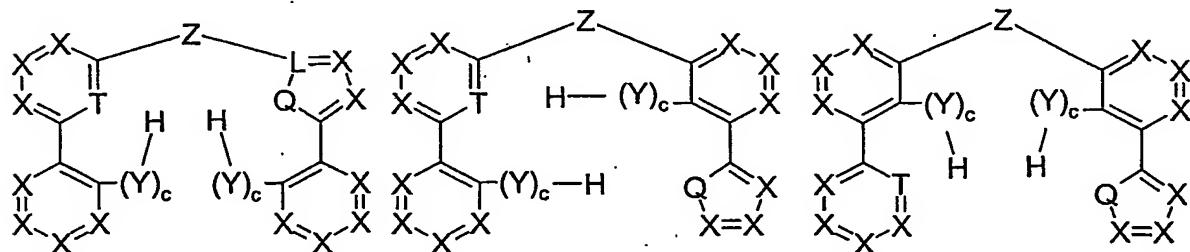
Verbindungen (42)



Verbindungen (43)

Verbindungen (44)

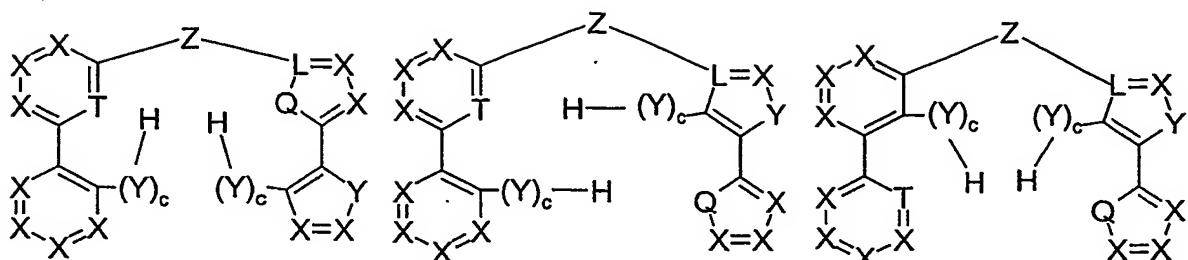
Verbindungen (45)



Verbindungen (46)

Verbindungen (47)

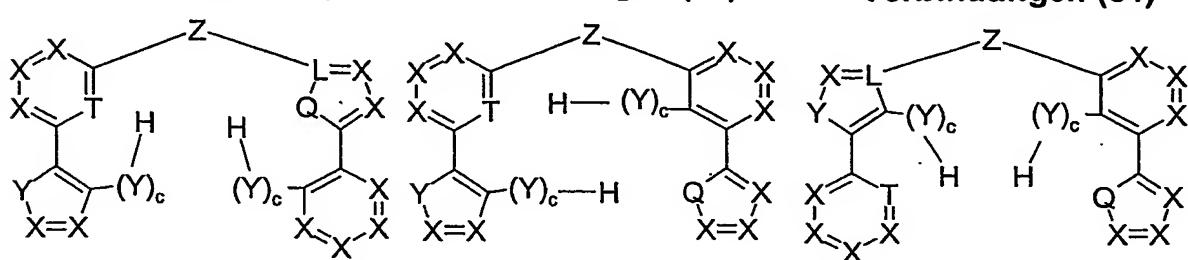
Verbindungen (48)



Verbindungen (49)

Verbindungen (50)

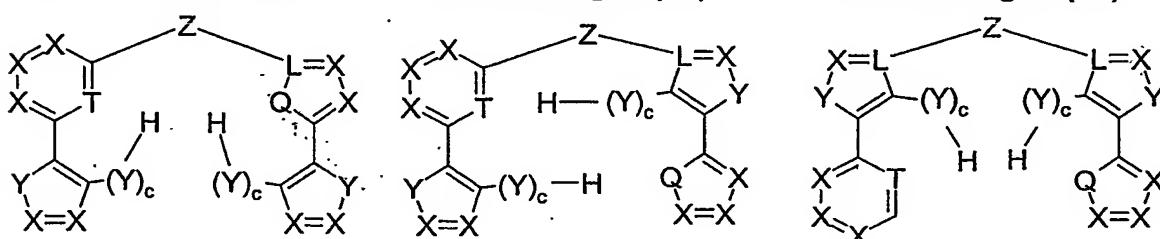
Verbindungen (51)



Verbindungen (52)

Verbindungen (53)

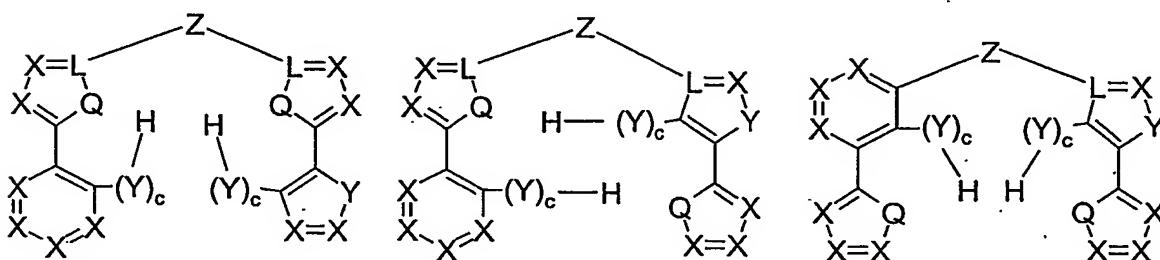
Verbindungen (54)



Verbindungen (55)

Verbindungen (56)

Verbindungen (57)



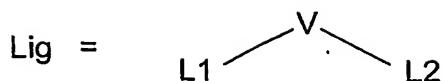
Verbindungen (58)

Verbindungen (59)

Verbindungen (60)

wobei die Symbole und Indizes Q, L, T, X, Y, Z, R, R¹, R² und c die oben angegebene Bedeutung haben, ausgenommen die Verbindungen Bis(6-phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 362602-93-5], Bis(6-phenyl-2-pyridyl)keton [CAS 217177-35-0], Bis(6-(1-hydroxy-3,5-di-tert-butyl)phenyl-2-pyridyl)methanol [CAS 367525-74-4], 2,2'-Thio-bis(3-cyano-2,4-diphenyl)pyridin [CAS 160598-76-5], Bis(6-(3-phenyl)phenyl-2-pyridyl)methan [CAS 57476-80-9] und Isomere [CAS 57476-79-6].

Die vorstehenden Verbindungen (31) bis (60) sind bereits in Struktur 2



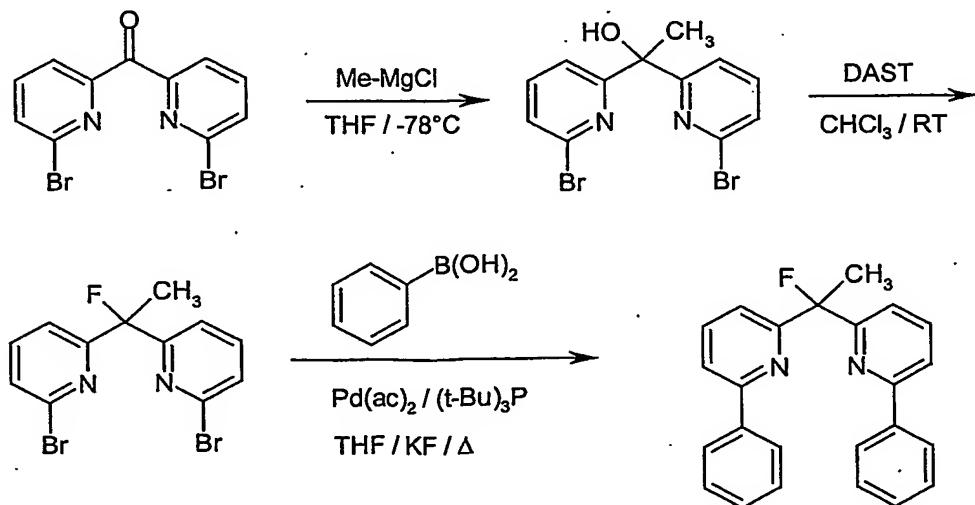
Struktur 2

eingehend beschrieben und folgen dem gleichen Konzept ($V = Z$).

Diese Verbindungen stellen die Liganden der erfindungsgemäßen Verbindungen gemäß Struktur 1 dar und sind somit wertvolle Zwischenprodukte auf dem Weg zu diesen Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen (31) bis (60) sind durch gängige organische Reaktionen darstellbar, was im folgenden an ausreichend vielen Beispielen belegt wird. So können die Verbindungen (31) ausgehend von Di(6-brom-2-pyridyl)keton (WO 98/22148) mit aliphatischen oder aromatischen Lithium- oder Grignardreagenzien umgesetzt werden, wobei ein Dipyridylmethanol entsteht. Dieses kann dann z. B. durch Umsetzung mit Halogenierungsagentien wie Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) fluoriert, mit Thionylchlorid chloriert oder mit Phosphortribromid bromiert werden. Eine Alkylierung der Hydroxylgruppe unter Bildung eines Ethers ist ebenfalls leicht durchführbar. Eine abschließende Suzuki-Kupplung mit Arylboronsäuren führt dann zu den Verbindungen (31). Diese Reaktionssequenz ist an einem konkreten Beispiel - Methylierung, Fluorierung, Kupplung mit Phenylboronsäure - in Schema 5 dargestellt und führt zu Verbindungen (31) mit $c = 0$.

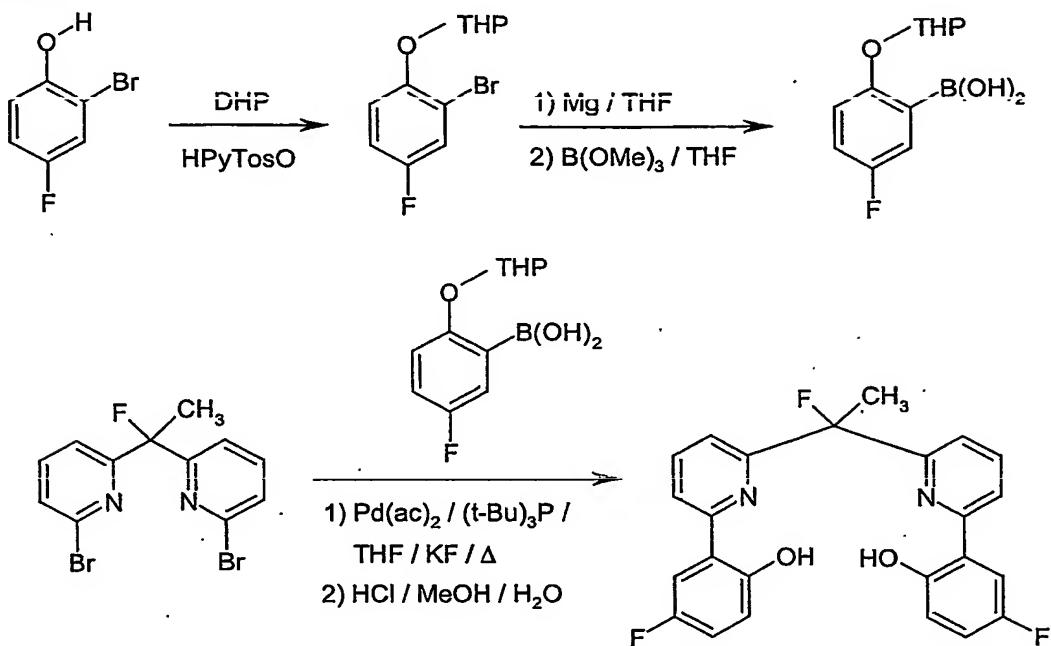
Schema 5:



Eine analoge Reaktionssequenz unter Verwendung von Tetrahydropyran-geschützten Phenolboronsäuren, die aus den entsprechenden Bromphenolen durch Schützen mit Dihydropyran, anschließende Grignardreaktion und Umsetzung mit

einem Borsäureester dargestellt werden können, führt nach Schutzgruppenabspaltung zu Verbindungen des Typs (31) mit $c = 1$ (Schema 6).

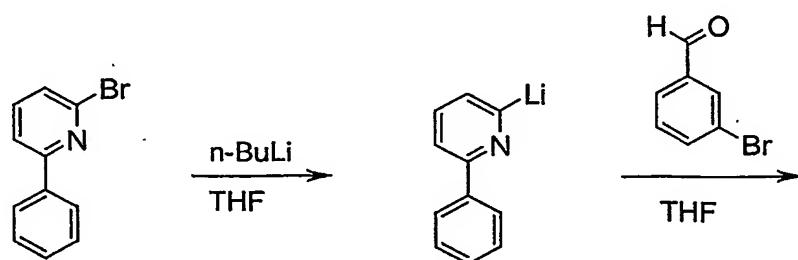
Schema 6:

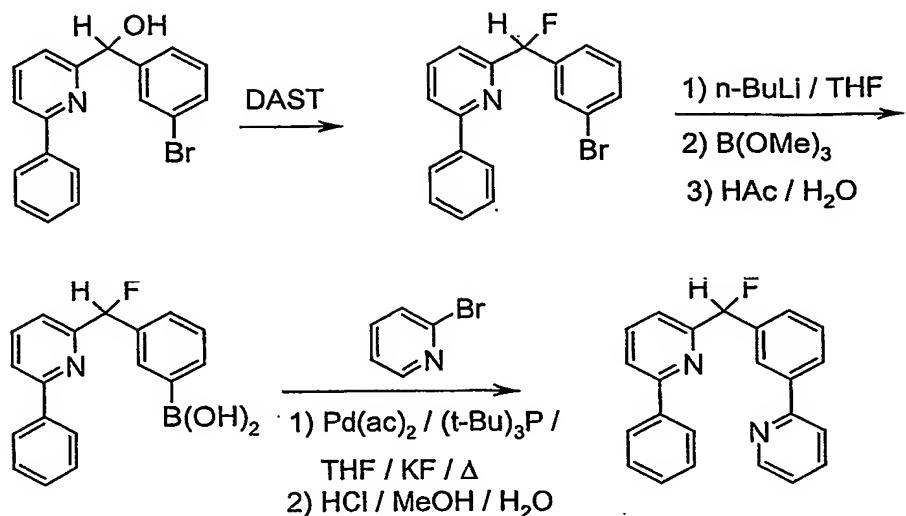


In analoger Weise sind auch die Verbindungen (32) bis (38) durch Verwendung der entsprechenden 5- und 6-gliedrigen Heterocylen darstellbar.

Verbindungen des Typs (39) und (40) können z. B. nach der in Schema 7 an einem konkreten Beispiel aufgezeigten Reaktionssequenz dargestellt werden. Selbstverständlich können auch hier durch die Variation der Edukte (Arylhalogenide bzw. Boronsäuren) eine Vielzahl weiterer Verbindungen erhalten werden.

Schema 7:

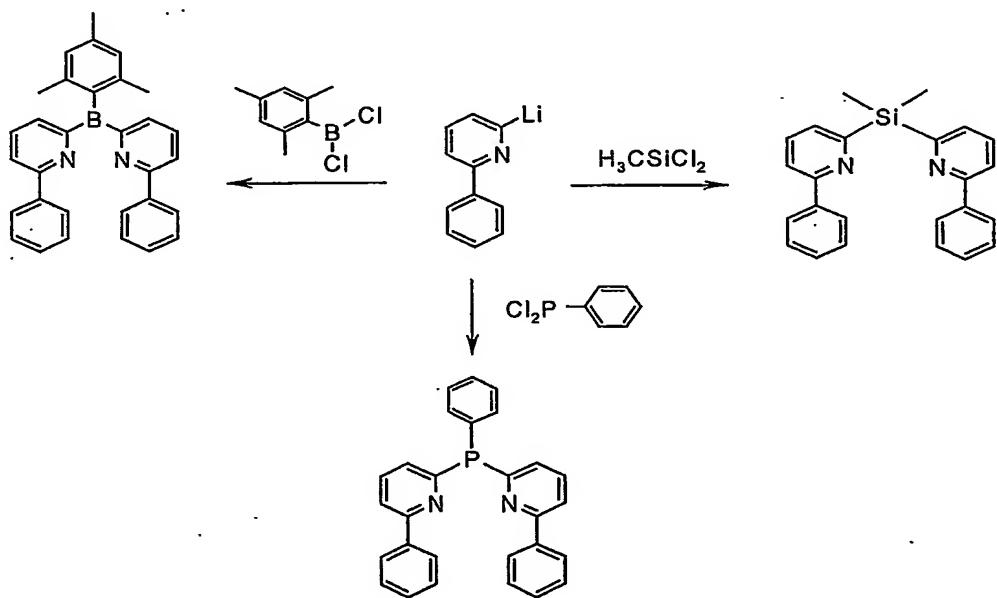




Abschließend sei bemerkt, daß in völlig analoger Weise durch Verwendung analoger Reaktionssequenzen auch die Verbindungen (41) bis (60) zugänglich sind.

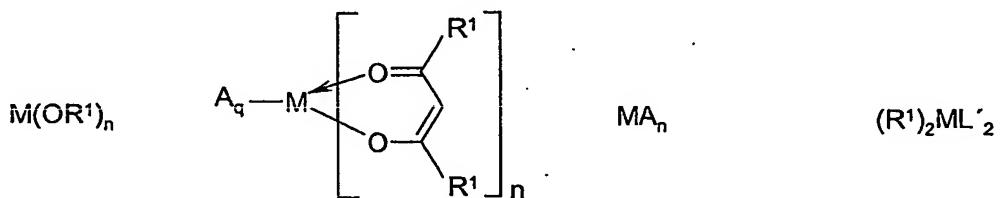
Ausgehend von 2-Lithio-6-phenylpyridin (Gros et al., J. Org. Chem., 2003, 68(5), 2028-2029) und dessen Analoga lassen sich erfindungsgemäße Liganden, welche Heteroatome in der Brücke V bzw. Z tragen, darstellen, wobei als weitere Synthone geeignete Elektrophile, die das Heteroatom enthalten, verwendet werden können. Als Elektrophile kommen unter anderem Dichlor-arylborane, Dichlor-alkyl- oder -arylsilane bzw. Dichlor-aryl- oder alkylphosphine in Frage, wie in Schema 8 gezeigt.

Schema 8:



Die erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30) sind prinzipiell durch verschiedene Verfahren herstellbar; es haben sich jedoch die im folgenden beschriebenen neuen Verfahren als besonders gut geeignet herausgestellt.

Daher ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen (1) bis (30) durch Umsetzung der vierzähnig chelatisierenden Liganden gemäß Verbindungen (31) bis (60) mit Metallalkoholaten der Verbindung (61), mit Metallketoketonaten der Verbindung (62), Metallhalogeniden, -carboxylaten, -nitraten, -sulfaten der Verbindung (63) und Metallalkyl- bzw. -arylverbindungen der Verbindung (64),



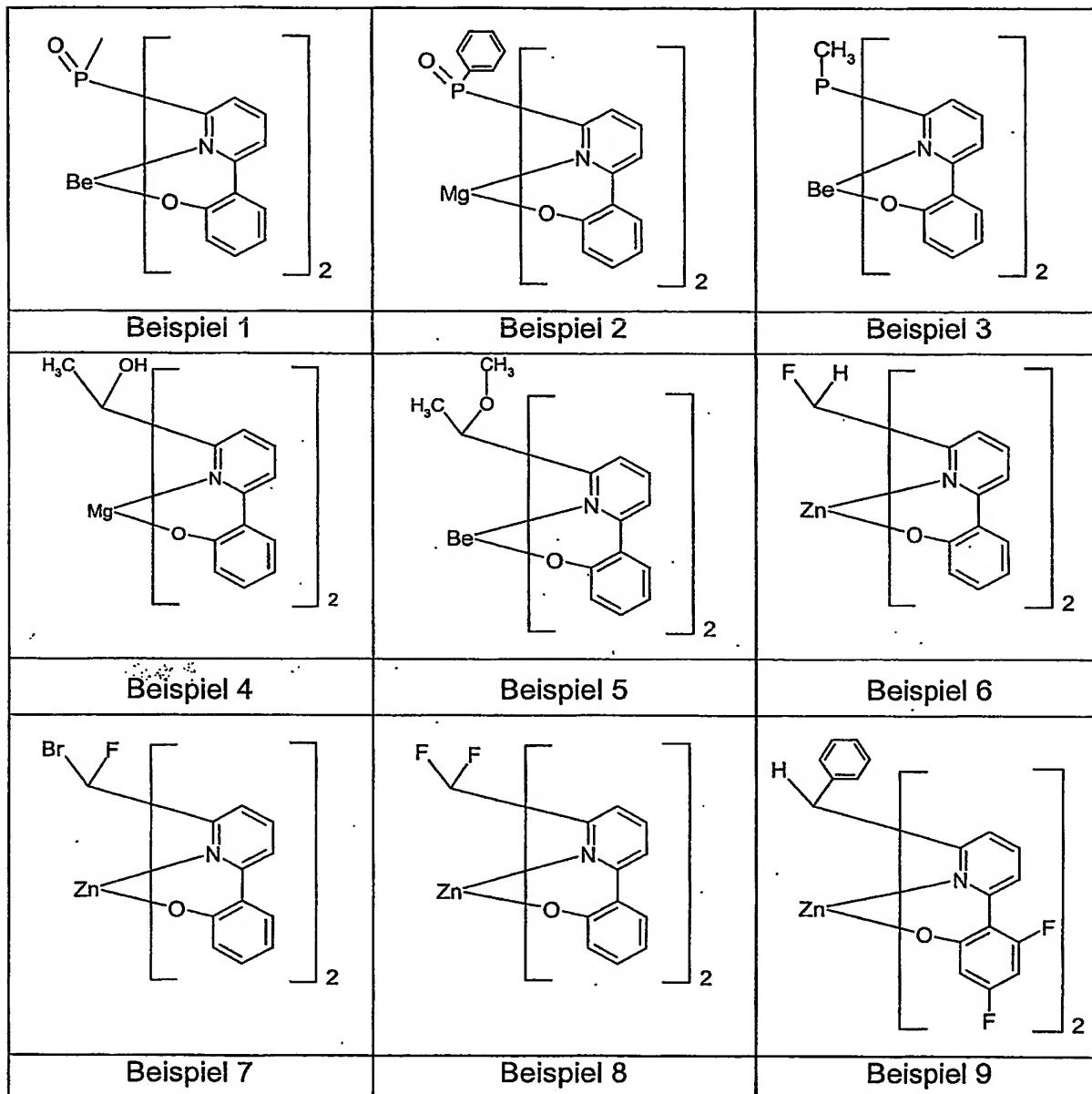
Verbindungen (61) Verbindungen (62) Verbindungen (63) Verbindungen (64)

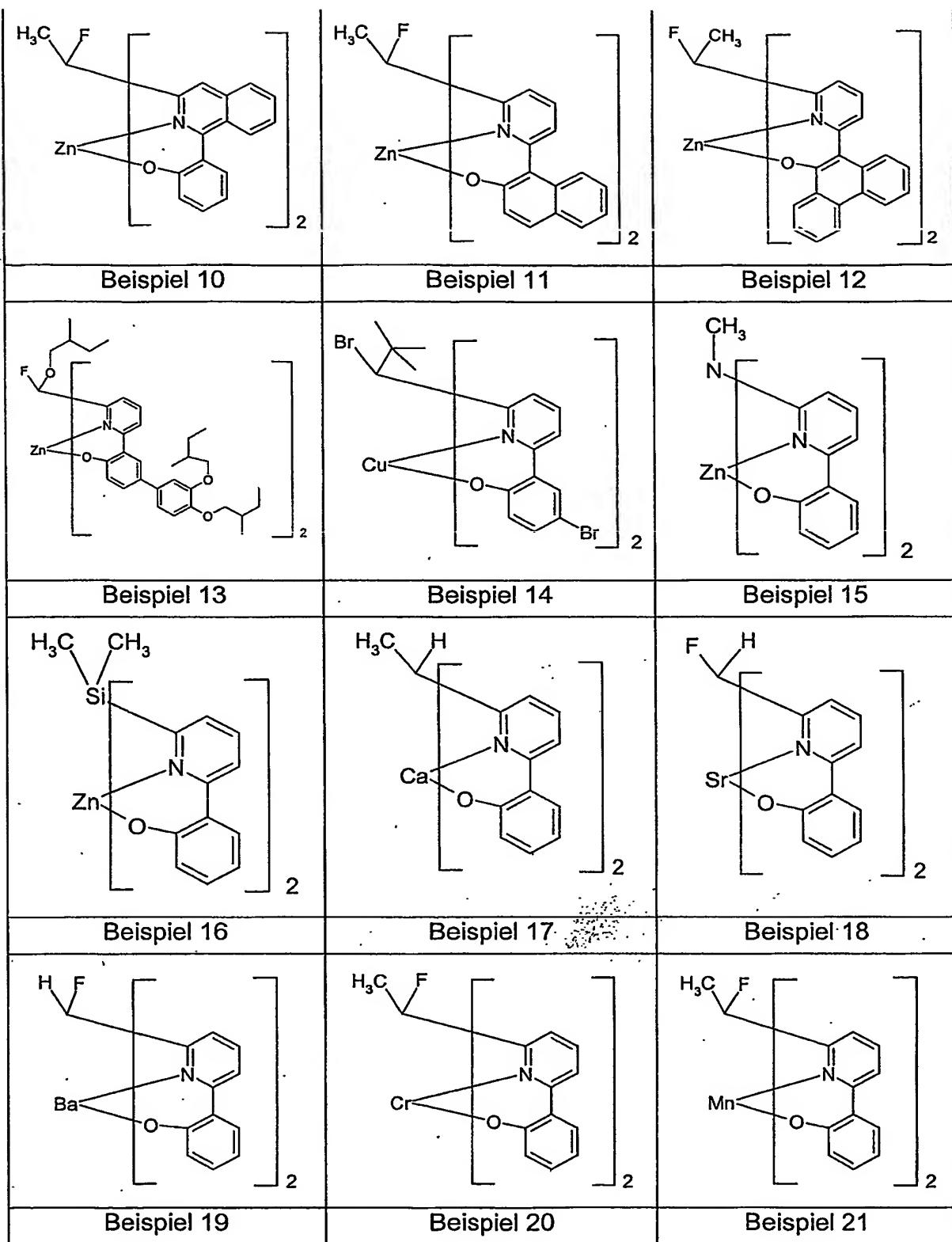
wobei die Symbole M und R^1 die unter Schema 1 angegebene Bedeutung haben und $A = F, Cl, Br, I, OH$, Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat, Nitrat oder Sulfat und L' ein einzähniger Ligand aus der Gruppe der Ether, wie z. B. THF, der Amine, wie z. B. Trimethylamin oder Pyridin, der Phosphine, wie z. B. Triphenylphosphin oder der Sulfoxide, wie z. B. DMSO, und $n = 1, 2$ oder 3 und $q = 0, 1, 2$ oder 3 , bevorzugt $0, 1$ oder 2 , ist. Dabei kann die Verbindung (62) auch geladen sein. Gegebenenfalls können als Hilfsagenzien Lewissäuren, wie z. B. Aluminiumchlorid oder Antimonpentafluorid oder -chlorid, oder Brönstedbasen, wie z. B. Amine, oder Alkylierungsmittel, wie z. B. Organolithium- oder Grignardverbindungen, zugesetzt werden.

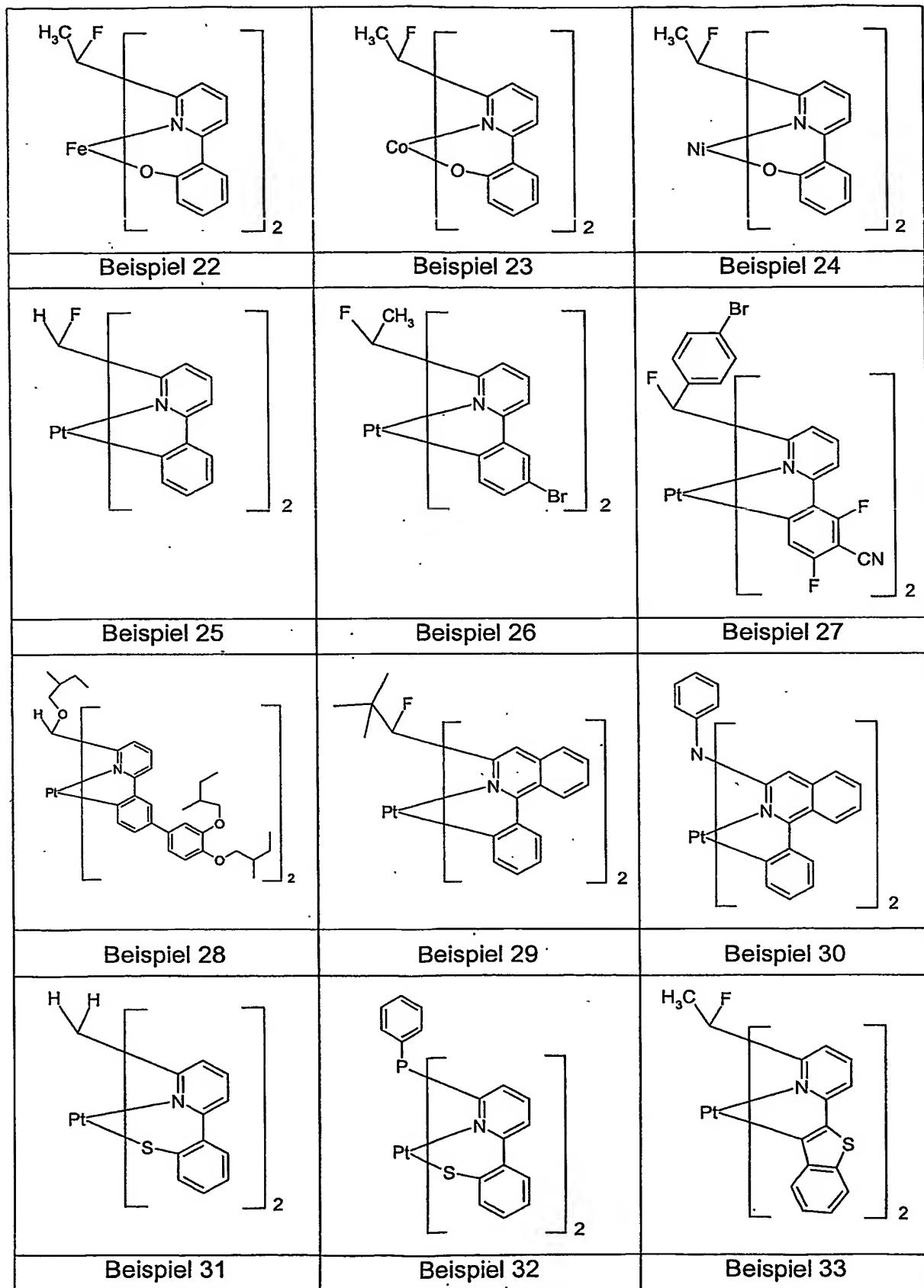
Weiterhin kann es vorteilhaft sein, die Reaktion in mehreren Einzelschritten zur Einführung der einzelnen Liganden durchzuführen. So kann es beispielsweise bevorzugt sein, wenn zunächst der Ligand Lig eingeführt wird und der Komplex noch weitere Hilfsliganden (beispielsweise Halogenide) enthält, die dann in einem weiteren Schritt gegen einen zweizähnig chelatisierenden Liganden $L3$ ausgetauscht werden. Ebenso können beispielsweise erst die Teilliganden $L1$ und $L2$ in den Komplex eingeführt werden, die dann in einem Folgeschritt mit der verbrückenden Einheit V bzw. Z verknüpft werden.

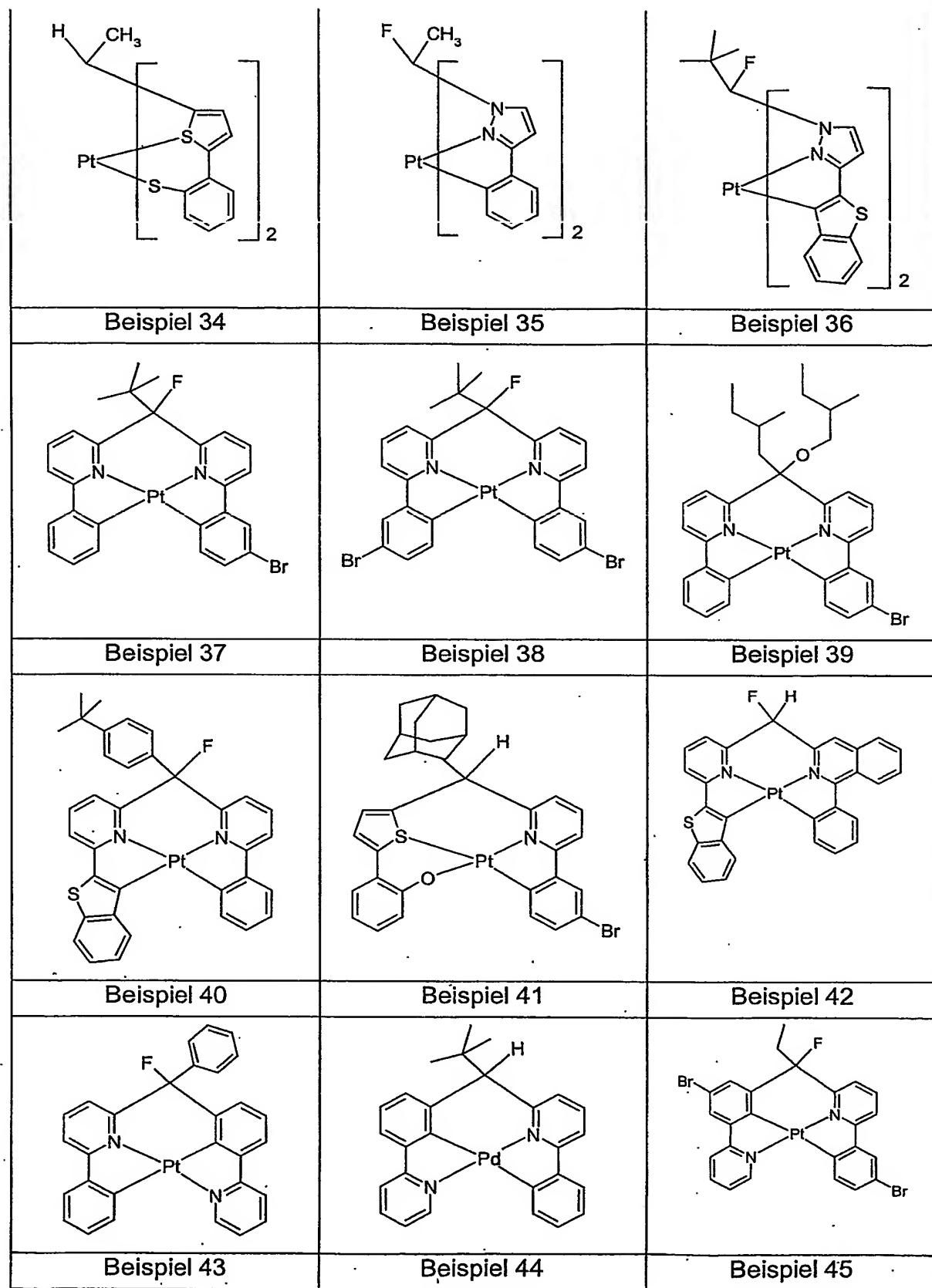
Dadurch lassen sich die Verbindungen (1) bis (30) in hoher Reinheit, bevorzugt > 99 % (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC), erhalten.

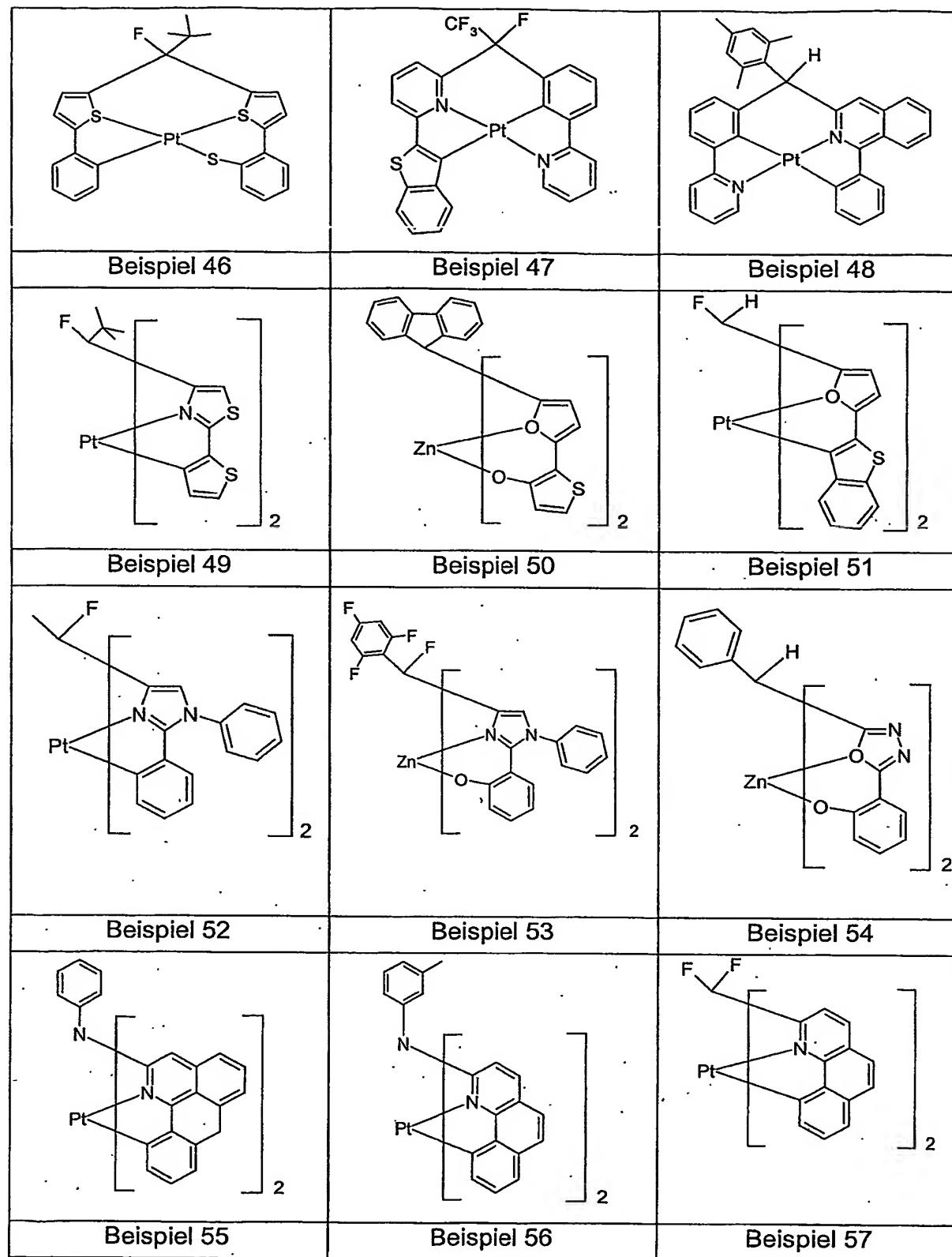
Mit den hier erläuterten Synthesemethoden lassen sich unter anderem die im folgenden dargestellten Beispiele für die Verbindungen (1) bis (30) herstellen.

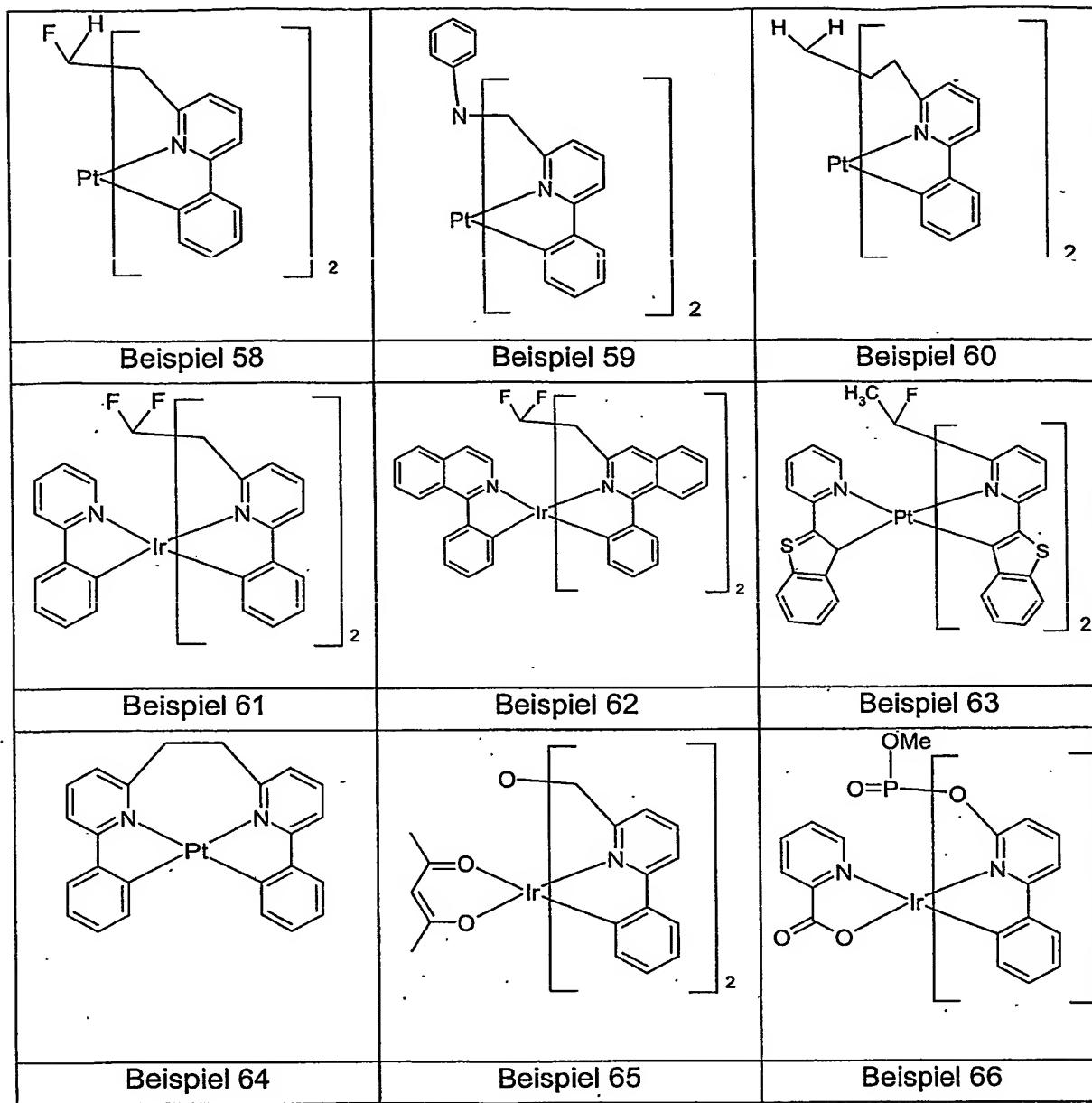






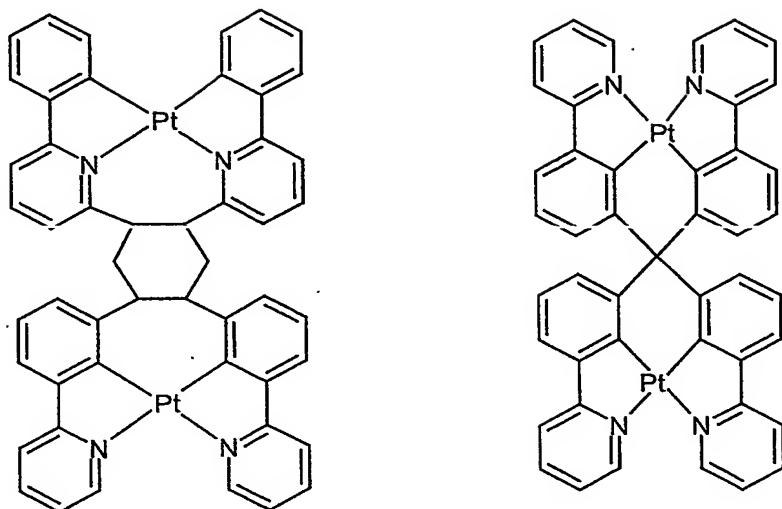






Generell gelten auch Strukturen als erfindungsgemäß, die obige Strukturelemente als Substrukturen enthalten, beispielsweise die Verbindungen gemäß Schema 9.

Schema 9:



Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen - z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 7, 14, 26, 27, 37, 38, 39, 41, 45 - können auch als Comonomere zur Erzeugung entsprechender konjugierter, teilkonjugierter oder nicht-konjugierter Polymere oder Dendrimere - z. B. Verbindungen gemäß den Beispielen 14 und 26 - Verwendung finden. Die entsprechende Polymerisation erfolgt dabei bevorzugt über die Halogenfunktionalität. So können sie u. a. in lösliche Polyfluorene (z. B. gemäß EP 842208 oder WO 00/22026), Poly-spirofluorene (z. B. gemäß EP 707020 oder EP 894107), Poly-para-phenylene (z. B. gemäß WO 92/18552), Poly-dihydrophenanthrene (z. B. gemäß DE 10337346.2), Poly-indenofluorene (z. B. gemäß WO 04/041901 oder EP 03014042.0), Poly-carbazole (z. B. gemäß DE10304819.7 oder DE10328627.6), Polythiophene (z. B. gemäß EP 1028136), Polyvinylcarbazole oder auch Polyketone einpolymerisiert werden oder auch in Copolymere aus zwei oder mehreren dieser Einheiten.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit konjugierte, teilkonjugierte oder nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere, enthaltend eine oder mehrere Verbindungen (1) bis (30), wobei mindestens einer der oben definierten Reste R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Metallkomplexe auch durch die beispielsweise o. g. Reaktionstypen weiter funktionalisiert werden und so zu erweiterten Metallkomplexen umgesetzt werden. Hier ist als Beispiel die Funktionalisierung mit Arylboronsäuren gemäß SUZUKI oder mit Aminen gemäß HARTWIG-BUCHWALD zu nennen.

Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), die Polymere und Dendrimere enthaltend als Comonomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und die erweiterten Metallkomplexe finden Verwendung als aktive Komponenten in elektronischen Bauteilen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organischen Laserdioden (O-Laser).

Gegenstand der Erfindung ist also auch die Verwendung der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), der Polymere und Dendrimere enthaltend als Comonomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und der erweiterten Metallkomplexe in elektronischen und/oder optischen Vorrichtungen, wie z. B. Organischen Leuchtdioden (OLEDs), Organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), Organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organischen Dünnfilmtransistoren (OTFTs), Organischen Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser).

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin elektronische und/oder optische Vorrichtungen, insbesondere Organische Leuchtdioden (OLEDs), Organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), Organische Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), Organische Dünnfilmtransistoren (OTFTs), Organische Solarzellen (O-SCs) oder auch Organische Laserdioden (O-Laser), enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen (1) bis (30), der Polymere und Dendrimere enthaltend als Comonomere Verbindungen des Typs (1) bis (30) und der erweiterten Metallkomplexe.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie darauf beschränken zu wollen. Der Fachmann kann aus den Schilderungen ohne erfinderisches Zutun weitere erfindungsgemäße Komplexe herstellen bzw. das erfindungsgemäße Verfahren anwenden.

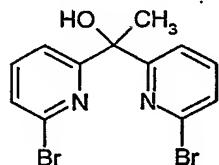
Die OLEDs enthaltend eine oder mehrere der erfindungsgemäßen Verbindungen können nach dem Fachmann geläufigen Verfahren, wie z. B. in WO 04/058911 und DE 10317556.3 beschrieben, hergestellt werden.

Beispiele:

Die nachfolgenden Synthesen wurden, sofern nicht anders angegeben, unter einer Schutzgasatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Edukte wurden von ALDRICH bzw. ABCR [Methylmagnesiumchlorid 3 M in THF, Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST), Benzolboronsäure, Kaliumfluorid (sprühgetrocknet), Tri-*tert*-butylphosphin, Palladium(II)acetat, Kaliumtetrachloroplatinat] bezogen. Di(6-brom-2-pyridyl)keton wurde, wie in WO 98/22148 beschrieben, dargestellt. *cis*-Dimethyl-di(η^1 -S-dimethylsulfoxidyl)platin(II) wurde nach C. Eaborn et al., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1981, 933-938 dargestellt.

Ligandesnsynthese**Beispiel 1: 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan**

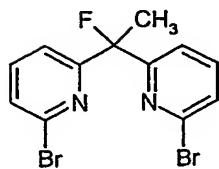
a) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)ethan-1-ol



Zu einer auf -78°C gekühlten Suspension von 102.6 g (300 mmol) Di(6-brom-2-pyridyl)keton in 1000 ml THF wurden unter gutem Rühren 113 ml (340 mmol) einer 3 M Methylmagnesiumchlorid-Lösung in THF so zugetropft, daß eine Temperatur von -60°C nicht überschritten wurde. Nach vollendeter Zugabe wurde noch 30 min. nachgerührt, dann wurden 50 ml Ethanol zugetropft und nach Erwärmen auf 0°C mit 60 ml halbgesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert, die Salze wurden zweimal mit je 100 ml THF gewaschen und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockene eingeengt. Der ölige Rückstand wurde in 1000 ml Dichlormethan aufgenommen, die organische Phase wurde dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Dichlormethans verblieben 106.0 g (296 mmol), entsprechend einer Ausbeute von 98.6 %, des Rohprodukts mit einer Reinheit von ca. 95% nach $^1\text{H-NMR}$ als gelbbraunes Öl, welches ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 5.78 (br. s, 1H, OH), 1.92 (s, 3H, CH_3).

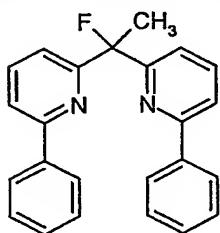
b) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)-1-fluorethan



Zu einer auf 10 °C gekühlten Lösung von 105.9 g (296 mmol) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)ethan-1-ol in 1500 ml Chloroform wurden während 30 min. 117.3 ml (888 mmol) DAST so zugetropft, daß die Temperatur 20 °C nicht überschritt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C gerührt und dann unter Eiskühlung tropfenweise mit 500 ml Eiswasser (Vorsicht: stark exotherme Reaktion) und anschließend mit 1000 ml wäßriger 3 M NaOH hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase wurde zweimal mit 100 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden einmal mit 500 ml Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trockenmittels wurde die braune organische Phase auf 200 ml eingeengt und über eine Kieselgelsäule filtriert. Die so erhaltene gelbe Lösung wurde bis zur Trockene eingeengt und das verbliebene gelbe, zähe Öl aus 200 ml *n*-Heptan umkristallisiert, wobei 78.6 g (218 mmol) des Produkts, entsprechend einer Ausbeute von 73.7 %, in Form von farblosen Kristallnadeln - Reinheit nach ¹H-NMR > 99.0 % - erhalten wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.56 (dd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ³J_{HF} = 7.8 Hz, 2H), 7.50 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.34 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 2.15 (d, ³J_{HF} = 23.4 Hz, 3H, CH₃).

c) 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan



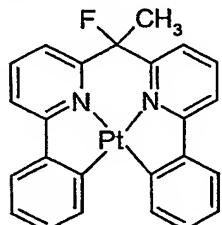
Eine entgaste Suspension von 18.0 g (50 mmol) 1,1-Bis(6-brom-2-pyridyl)-1-fluorethan, 24.4 g (200 mmol) Benzolboronsäure und 19.2 g (330 mmol) Kaliumfluorid in 350 ml THF wurde mit 600 µl (2.6 mmol) Tri-tert-butylphosphin und 449 mg (2.0 mmol) Palladium(II)acetat versetzt und unter Rühren 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurde das THF im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde in 500 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit 300 ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat, Filtration über Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels wurde das verbleibende gelbe Öl dreimal aus Ethanol umkristallisiert, wobei 15.7 g (44 mmol) des Produkts, entsprechend einer Ausbeute

von 88.6 %, in Form von farblosen Kristallnadeln - Reinheit nach $^1\text{H-NMR}$ > 99% - erhalten wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm] = 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H), 7.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H), 7.44 – 7.35 (m, 6H), 2.35 (d, $^3J_{\text{HF}} = 23.4$ Hz, 3H, CH_3).

Komplexsynthese

Beispiel 1: [1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridinato-N,C²)-1-fluorethan]platin(II)

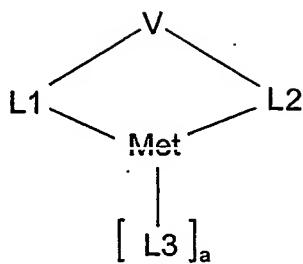


Eine Lösung von 1.063 g (3.0 mmol) 1,1-Bis(6-phenyl-2-pyridyl)-1-fluorethan und 1.144 g (3.0 mmol) *cis*-Dimethyl-di(η^1 -S-dimethylsulfoxidyl)platin(II) in 15 ml Toluol wurde 3 h bei 90 °C gerührt. Nach Erkalten auf Raumtemperatur wurde die gelbe Suspension mit 30 ml Diethylether versetzt, das gelbe, mikrokristalline Produkt wurde abgesaugt und dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wurden 1.544 g (2.8 mmol), entsprechend einer Ausbeute von 94.0 %, mit einer Reinheit > 99.5% (HPLC), erhalten.

MS (FAB): m/e = 347 (M⁺).

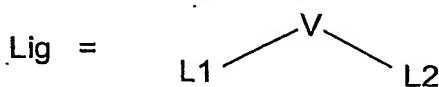
Patentansprüche:

1. Verbindungen gemäß Struktur 1,



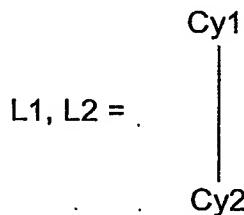
Struktur 1

dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Metall Met enthalten, koordiniert an einen vierzähnig chelatisierenden Liganden Lig gemäß Struktur 2,



Struktur 2

wobei V eine verbrückende Einheit ist, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 40 Atome aus der dritten, vierten, fünften und/oder sechsten Hauptgruppe enthält und die zwei Teilliganden L1 und L2, die gleich oder verschieden bei jedem Auftreten sein können, kovalent miteinander verbindet, und wobei die zwei Teilliganden L1 und L2 der Struktur 3 genügen,



Struktur 3

wobei Cy1 und Cy2, gleich oder verschieden bei jedem Auftreten, einem substituierten oder unsubstituierten, gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Homo- oder Heterocyclus entsprechen, der jeweils über ein Ringatom oder über ein exocyclisch an den Homo- oder Heterocyclus gebundenes Atom ionisch, kovalent oder koordinativ an das Metall gebunden ist;
 und wobei L3 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein ein- oder zweizähniger, neutraler oder monoanionischer Ligand ist und wobei a gleich 0, 1 oder 2 ist.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß diese elektrisch neutral sind.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 und / oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß L₁ = L₂ ist.

4. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verbrückende Einheit V 1 bis 6 Atome enthält oder ein 3- bis 6-gliedriger Homo- oder Heterocyclus ist.

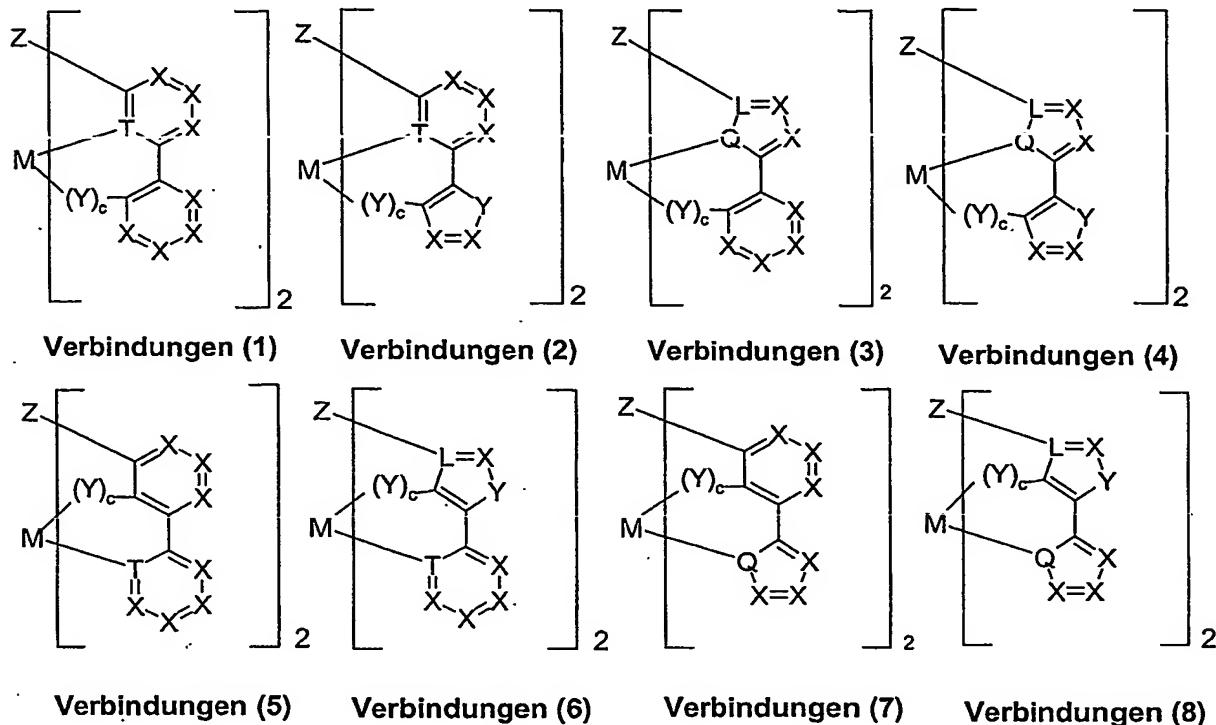
5. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Verknüpfungseinheit V gilt:

V ist BR¹, -(CR₂)R¹B(CR₂)-, -O-R¹B-O-, -O-(R¹O)B-O-, -CR₂O-R¹B-OCR₂-, -(CR₂CR₂)R¹B(CR₂CR₂)-, C=O, C=NR¹, C=S, CR₂, CR(OH), CR(OR¹), C(NR¹)₂, -(CR₂)R₂C(CR₂)-, -(CR₂CR₂)R₂C(CR₂CR₂)-, -(SiR₂)R₂C(SiR₂)-, -(SiR₂CR₂)R₂C(CR₂SiR₂)-, -(CR₂SiR₂)R₂C(SiR₂CR₂)-, -(SiR₂SiR₂)R₂C(SiR₂SiR₂)-, cis-RC=CR, 1,2-C₆H₄, 1,3-C₆H₄, SiR₂, Si(OH)₂, Si(OR¹)₂, -(CR₂)R₂Si(CR₂)-, -(CR₂CR₂)R₂Si(CR₂CR₂)-, -(SiR₂)R₂Si(SiR₂)-, -(SiR₂CR₂)R₂Si(CR₂SiR₂)-, -(CR₂SiR₂)R₂Si(SiR₂CR₂)-, -(SiR₂SiR₂)R₂Si(SiR₂SiR₂)-, R¹N, -(CR₂)R¹N(CR₂)-, -(CR₂CR₂)R¹N(CR₂CR₂)-, FP, FPO, R¹P, R¹As, R¹Sb, R¹Bi, R¹PO, R¹AsO, R¹SbO, R¹BiO, R¹PSe, R¹AsSe, R¹SbSe, R¹BiSe, R¹PTe, R¹AsTe, R¹SbTe, R¹BiTe, -O-R¹PO-O-, -O-(R¹O)PO-O-, -CR₂O-R¹PO-OCR₂-, -OCR₂-R¹PO-CR₂O-, O, S, Se, -(CR₂)O(CR₂)-, -(CR₂)S(CR₂)-, -(CR₂)(O)S(CR₂)- oder -(CR₂)(O)₂S(CR₂)- oder entsprechende unsymmetrische Analoga;

R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -R¹C=CR¹-, -C≡C-, Si(R¹)₂, Ge(R¹)₂, Sn(R¹)₂, C=O, C=S, C=Se, C=NR¹, -O-, -S-, -NR¹- oder -CONR¹- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy- oder Heteroarylgruppe mit 1 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können; und

R¹, R² ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

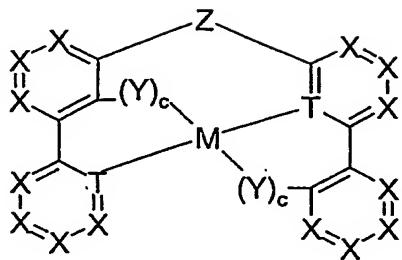
6. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen (1) bis (8), die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L3 tragen können,



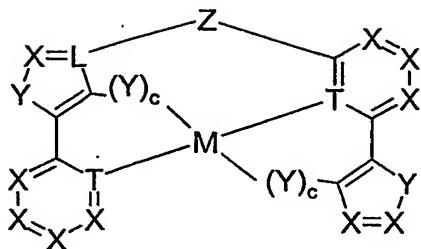
wobei R, R¹ und R² dieselbe Bedeutung haben, wie in Anspruch 5 beschrieben, und die weiteren Symbole und Indizes folgende Bedeutung haben:

M	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg;
L	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten C, N, P;
Q	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, O, S, Se, Te;
T	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten N, P;
X	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten CR, N, P;
Y	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten NR ¹ , O, S, Se, Te, SO, SeO, TeO, SO ₂ , SeO ₂ , TeO ₂ ;
Z	hat dieselbe Bedeutung, wie in Anspruch 5 für V beschrieben;
c	ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten 0 oder 1.

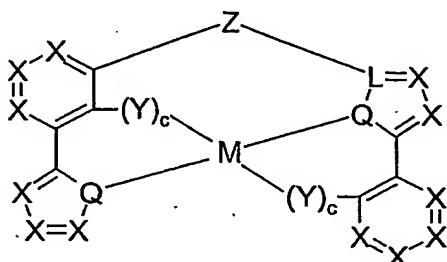
7. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen (9) bis (12), die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L3 tragen können,



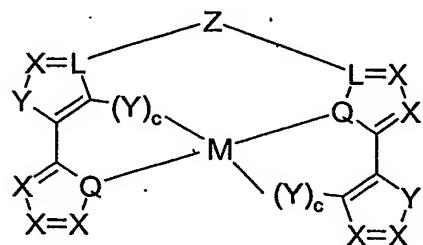
Verbindungen (9)



Verbindungen (10)



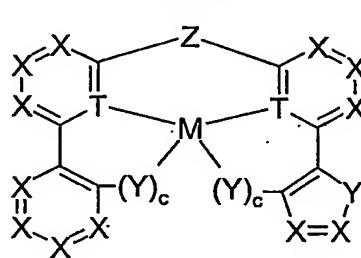
Verbindungen (11)



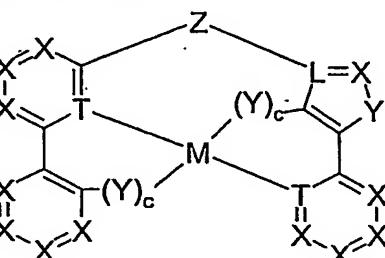
Verbindungen (12)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, R² und c die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 5 und 6 haben.

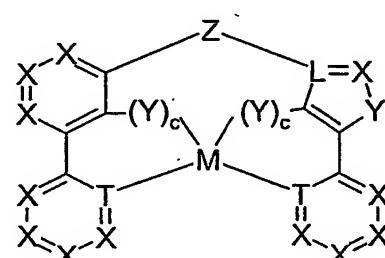
8. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, ausgewählt aus den Verbindungen (13) bis (30), die jeweils noch einen oder zwei zusätzliche Liganden L³ tragen können,



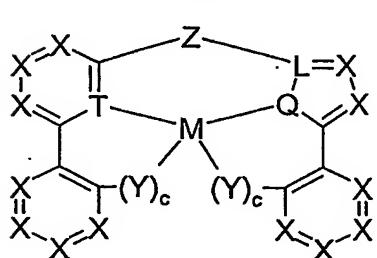
Verbindungen (13)



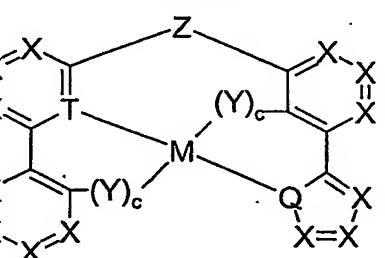
Verbindungen (14)



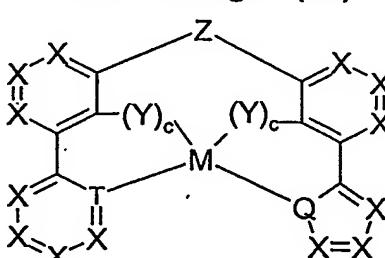
Verbindungen (15)



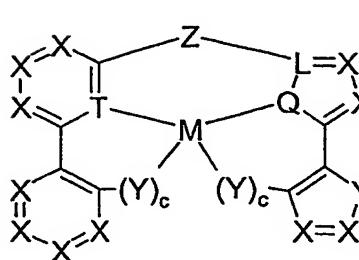
Verbindungen (16)



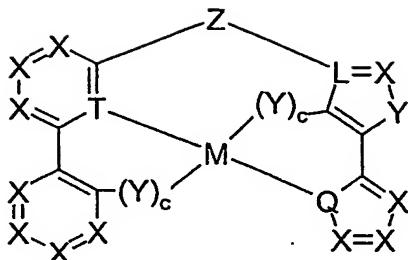
Verbindungen (17)



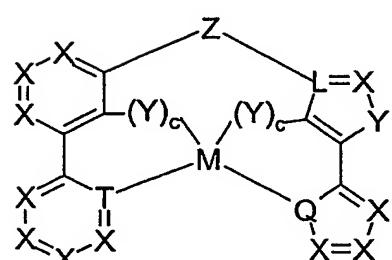
Verbindungen (18)



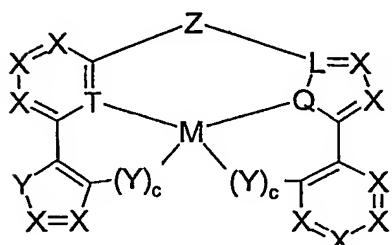
Verbindungen (19)



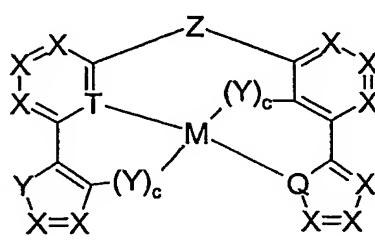
Verbindungen (20)



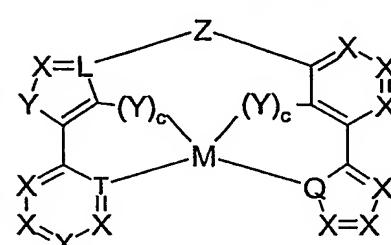
Verbindungen (21)



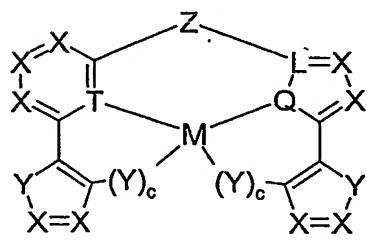
Verbindungen (22)



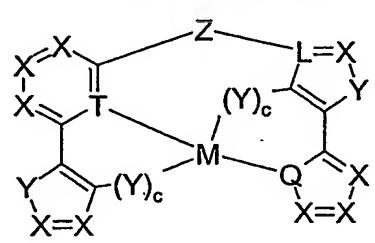
Verbindungen (23)



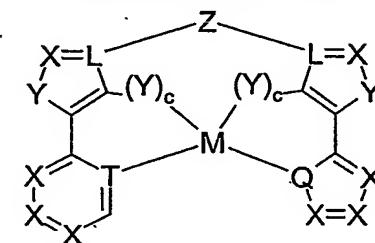
Verbindungen (24)



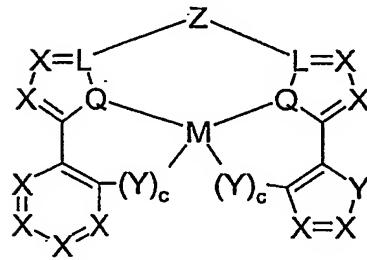
Verbindungen (25)



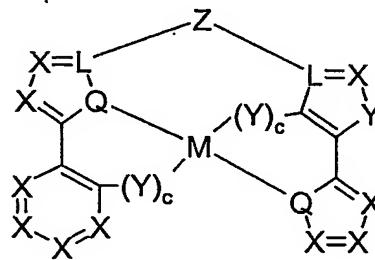
Verbindungen (26)



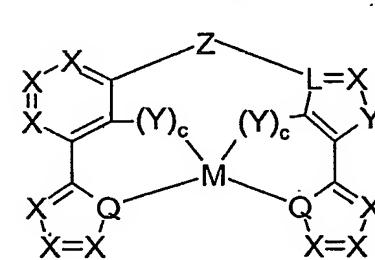
Verbindungen (27)



Verbindungen (28)



Verbindungen (29)

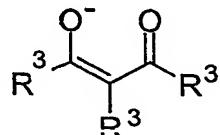


Verbindungen (30)

wobei die Symbole und Indizes M, L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, R², c und n die Bedeutungen wie in Anspruch 5 und 6 haben.

9. Metallkomplexe gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ligand L3, wenn vorhanden, ein zweizähnig chelatisierender Ligand ist.

10. Metallkomplexe gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß L3 ein monoanionischer Ligand gleich oder verschieden den Teilliganden L1 bzw. L2 ist oder daß L3 ein Ligand gemäß Struktur (4) ist,



Struktur (4)

wobei R³ gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, eine C₁ bis C₂₀ Alkylgruppe, eine C₁ bis C₂₀ Alkoxygruppe, eine C₄ bis C₂₀ Aryl- oder Heteroarylgruppe oder eine C₄ bis C₂₀ Aryloxy- oder Heteroaryloxygruppe darstellt und ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können.

11. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol M = Be, Mg, Pt oder Zn bedeutet und der Index a = 0 ist.

12. Verbindungen gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol c = 0 und M = Pt bedeutet.

13. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß für das Symbol M = Rh oder Ir gilt und der Index a = 1 mit einem zweizähnigen monoanionischen Liganden L3 oder a = 2 mit einzähnigen monoanionischen Liganden L3 ist.

14. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol L = C oder N bedeutet.

15. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Q = O oder S bedeutet.

16. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol T = N bedeutet.

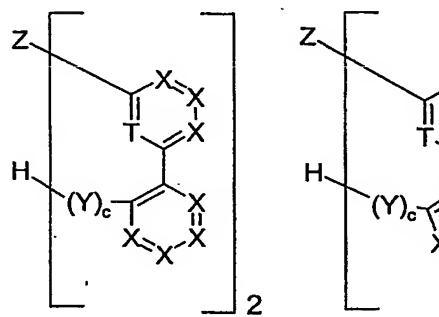
17. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol X = CR oder N bedeutet.

18. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol Z = BR¹, CR₂, CO, SiR¹₂, R¹N, FP, FPO,

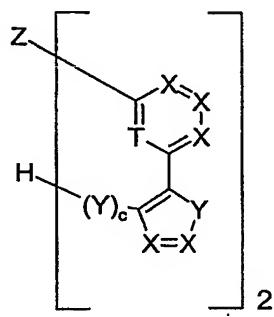
R^1P , R^1PO , $-CR_2CR_2-$, $-CR_2-O-CR_2-$, $-O-(OR^1)PO-O-$, *cis*- $CR=CR$, $-CR_2-BR^1-CR_2-$, $-CR_2-CO-CR_2-$, $-CR_2-CR_2-CR_2-$ oder $-CR_2-NR^1-CR_2$ bedeutet.

19. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Symbol $R = H, F, Cl, Br, I, CN$, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 3 bis 10 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R , sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches Ringsystem aufspannen können, ist.

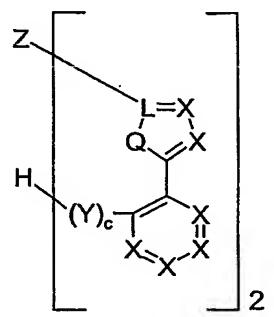
20. Verbindungen (31) bis (60),



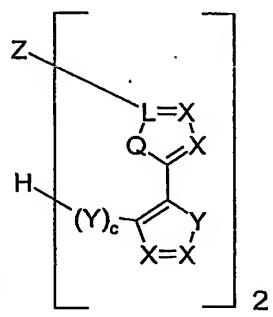
Verbindungen (31)



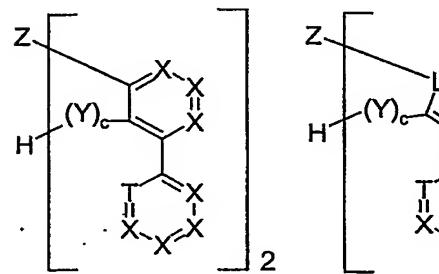
Verbindungen (32)



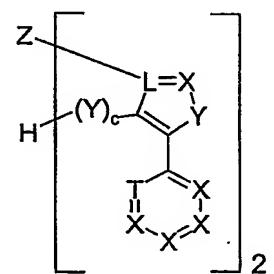
Verbindungen (33)



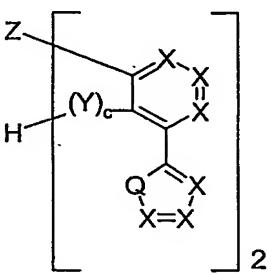
Verbindungen (34)



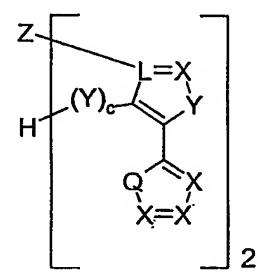
Verbindungen (35)



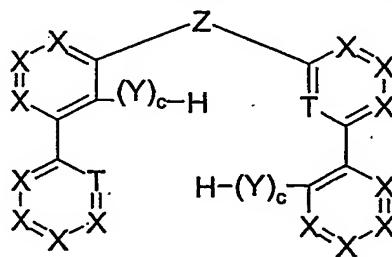
Verbindungen (36)



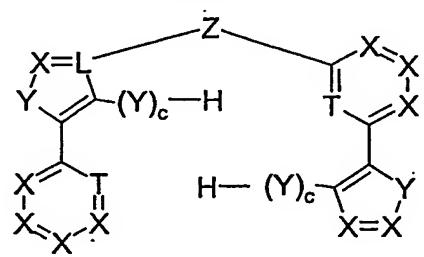
Verbindungen (37)



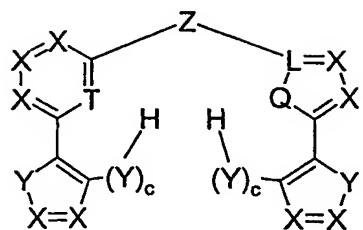
Verbindungen (38)



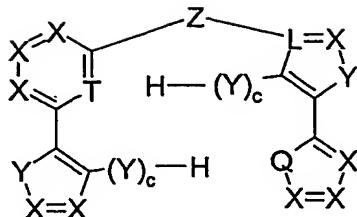
Verbindungen (39)



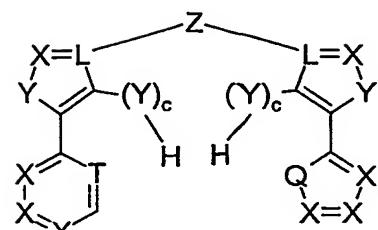
Verbindungen (40)



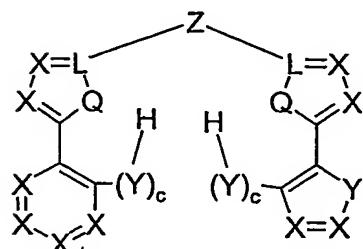
Verbindungen (55)



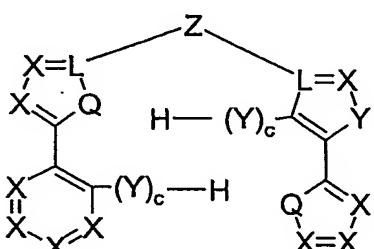
Verbindungen (56)



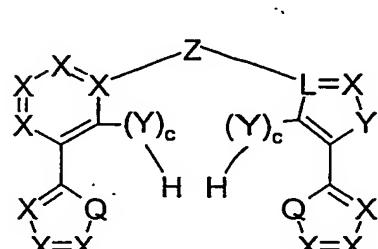
Verbindungen (57)



Verbindungen (58)



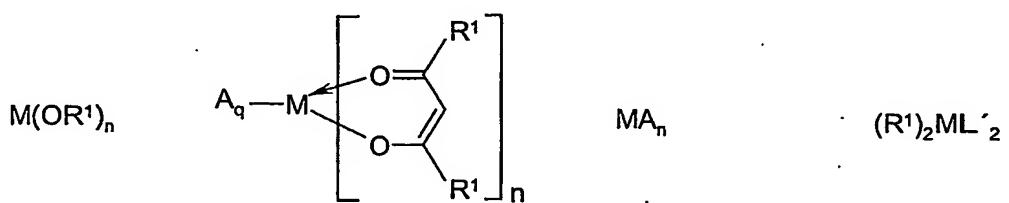
Verbindungen (59)



Verbindungen (60)

wobei die Symbole und Indizes L, Q, T, X, Y, Z, R, R¹, R² und c die gleichen Bedeutungen wie in Anspruch 7 haben, ausgenommen die Verbindungen Bis(6-phenyl-2-pyridyl)methan, Bis(6-phenyl-2-pyridyl)keton, Bis(6-(1-hydroxy-3,5-di-tert-butyl)phenyl-2-pyridyl)methanol, 2,2'-Thio-bis(3-cyano-2,4-diphenyl)pyridin, Bis(6-(3-phenyl)phenyl-2-pyridyl)methan und Isomere .

21. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, durch Umsetzung der Verbindungen (31) bis (60) gemäß Anspruch 20 mit Metallalkoholaten der Verbindung (61), mit Metallketoketonaten der Verbindung (62), Metallhalogeniden -carboxylaten, -nitraten, -sulfaten der Verbindung (63) oder Metallalkyl- bzw. -arylverbindungen der Verbindung (64),



Verbindungen (61)

Verbindungen (62)

Verbindungen (63)

Verbindungen (64)

wobei die Symbole M und R¹ die in Anspruch 5 und 6 genannte Bedeutung haben, und das Symbol A = F, Cl, Br, I, OH, Formiat, Acetat, Propionat, Benzoat, Nitrat oder Sulfat und L' ein einzähniger Ligand und n = 1, 2 oder 3 und q = 0, 1, 2 oder 3 ist.

22. Verbindungen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Reinheit (mittels $^1\text{H-NMR}$ und/oder HPLC bestimmt) mehr als 99 % beträgt.

23. Konjugierte, teilkonjugierte und/oder nicht-konjugierte Polymere oder Dendrimere enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Struktur 1 bzw. Verbindungen (1) bis (30) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19.

24. Polymere oder Dendrimere gemäß Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein in Anspruch 5 definierter Rest R eine Bindung zum Polymer oder Dendrimer darstellt.

25. Polymere gemäß Anspruch 23 und/oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer aus der Gruppe Polyfluorene, Poly-spirobifluorene, Poly-para-phenylene, Poly-dihydrophenanthrene, Poly-indenofluorene, Poly-carbazole, Polythiophene, Polyketone, Polyvinylcarbazole oder auch aus Copolymeren, die mehrere der hier genannten Einheiten aufweisen, ausgewählt ist.

26. Elektronisches Bauteil, enthaltend mindestens eine Verbindung, ein Polymer, ein Copolymer oder ein Dendrimer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19 und 22 bis 25.

27. Elektronisches Bauteil gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Organische Leuchtdiode (OLEDs), eine Organische Integrierte Schaltung (O-ICs), einen Organischen Feld-Effekt-Transistor (OFETs), einen Organischen Dünnfilmtransistor (OTFTs), eine Organische Solarzelle (O-SCs) oder eine Organische Laserdiode (O-Laser) handelt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP2004/011890A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F19/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 6 September 2002 (2002-09-06) claims 1-23 -----	1-27
Y	WO 01/70395 A (ANDELL OVE ; KETOLA LASSE (FI); MAARANEN JANNE (FI); BOREALIS TECH OY) 27 September 2001 (2001-09-27) claims 2,13 page 8 -----	1-6
X	----- -/-	20

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

3 January 2005

Date of mailing of the International search report

17/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP2004/011890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SLUGOVIC C ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, vol. 39, no. 12, 2000, pages 2158-2160, XP002284927 ISSN: 0570-0833 compounds 2, 4B -----	1-6
A	US 6 613 583 B1 (BARD ALLEN J ET AL) 2 September 2003 (2003-09-02) column 3, line 39; figure 1; example 1 -----	1,3,4,20
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CONSTABLE, EDWIN C. ET AL: "A double helix dinickel(II) complex with a 1,3-phenylene spacer group through spontaneous self organization" XP002312313 retrieved from STN Database accession no. 1992:186499 abstract & ANGEWANDTE CHEMIE, 104(2), 218-20 (SEE ALSO ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., 1992, 31(2), 230-2) CODEN: ANCEAD; ISSN: 0044-8249, 1992, -----	20
X	BODAR-HOUILLON F ET AL: "Synthesis and Luminescence Properties of a New Tripode Containing 2,2@?-Bipyrazine Subunits: The tris-'6-methyl-2,2@?-bipyrazine-2-yl)methyl!amine" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 36, no. 6, 6 February 1995 (1995-02-06), pages 865-868, XP004028691 ISSN: 0040-4039 compound 6 -----	20
X	PALILIS L C ET AL: "HIGH EFFICIENCY MOLECULAR ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON SILOLE DERIVATIVES AND THEIR EXCIPLEXES" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 4, no. 2/3, September 2003 (2003-09), pages 113-121, XP001177136 ISSN: 1566-1199 figure 1; compounds PPSPP, PYPYSPYPP -----	20

-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte
nal Application No
PCT/EP2004/011890

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1997, XP002312314 BRN 7615316 BRN 4217680 abstract. & HO, PAUL KWOK-KEUNG ET AL.: J.CHEM.SOC. DALTON TRANS., no. 9, 1996, pages 1829-1834, -----	20
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1993, XP002312315 Database accession no. BRN 5890400; BRN 5896018 abstract & LHOTAK, P. ET AL.: COLLECT. CZECH. COMMUN., vol. 57, no. 9, 1992, pages 1937-1946, -----	20
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1991, XP002312316 Database accession no. BRN 4622990 abstract & MATAKA ET AL.: J. HETEROCYCL. CHEM., no. 19, 1982, pages 1481-1488, -----	20

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
EP2004/011890**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **20 (partly)**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See form PCT/ISA/210

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of II.2

Claim: 20 (in part)

The search with respect to ligands according to claim 20 initially yielded a very large number of documents detrimental to novelty. This number is so large that it becomes impossible to identify anything in the claims as a whole for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6). For these reasons a meaningful search covering the full scope of the claims appears impossible. The search was therefore limited to ligands with $V = 1,3\text{-C}_6\text{H}_4$.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established normally cannot be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, Part C, VI, 8.5) if the deficiencies that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP2004/011890

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 02068435	A 06-09-2002	DE WO EP JP US	10109027 A1 02068435 A1 1363923 A1 2004531485 T 2004138455 A1	05-09-2002 06-09-2002 26-11-2003 14-10-2004 15-07-2004
WO 0170395	A 27-09-2001	AU WO	3942301 A 0170395 A2	03-10-2001 27-09-2001
US 6613583	B1 02-09-2003	AU US WO	8168498 A 6012680 A 9900299 A1	19-01-1999 11-01-2000 07-01-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC, LP2004/011890

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C07F19/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/068435 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 6. September 2002 (2002-09-06) Ansprüche 1-23 -----	1-27
Y	WO 01/70395 A (ANDELL OVE ; KETOLA LASSE (FI); MAARANEN JANNE (FI); BOREALIS TECH OY) 27. September 2001 (2001-09-27) Ansprüche 2,13 Seite 8 -----	1-6
X	-----	20

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 *'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 *'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 *'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Januar 2005

17/02/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SLUGOVC C ET AL: "Generation of Heteroatom-Substituted Carbene Complexes of Iridium by Double C-H Activation of Ether and Amine Substrates" ANGEWANDTE CHEMIE. INTERNATIONAL EDITION, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, Bd. 39, Nr. 12, 2000, Seiten 2158-2160, XPO02284927 ISSN: 0570-0833 compounds 2, 4B -----	1-6
A	US 6 613 583 B1 (BARD ALLEN J ET AL) 2. September 2003 (2003-09-02) Spalte 3, Zeile 39; Abbildung 1; Beispiel 1 -----	1,3,4,20
X	DATABASE CA 'Online' CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CONSTABLE, EDWIN C. ET AL: "A double helix dinickel(II) complex with a 1,3-phenylene spacer group through spontaneous self organization" XPO02312313 gefunden im STN Database accession no. 1992:186499 Zusammenfassung & ANGEWANDTE CHEMIE, 104(2), 218-20 (SEE ALSO ANGEW. CHEM., INT. ED. ENGL., 1992, 31(2), 230-2) CODEN: ANCEAD; ISSN: 0044-8249, 1992, -----	20
X	BODAR-HOUILLON F ET AL: "Synthesis and Luminescence Properties of a New Tripode Containing 2,2@?-Bipyrazine Subunits: The tris-'6-methyl-2,2@?-bipyrazine-2-yl)methyl!amine" TETRAHEDRON LETTERS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, Bd. 36, Nr. 6, 6. Februar 1995 (1995-02-06), Seiten 865-868, XPO04028691 ISSN: 0040-4039 compound 6 -----	20
X	PALILIS L C ET AL: "HIGH EFFICIENCY MOLECULAR ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODES BASED ON SILOLE DERIVATIVES AND THEIR EXCIPLEXES" ORGANIC ELECTRONICS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 4, Nr. 2/3, September 2003 (2003-09), Seiten 113-121, XPO01177136 ISSN: 1566-1199 Abbildung 1; compounds PPSPP, PYPYSPYPY -----	20

-/-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: des Aktenzeichen
PC, 2004/011890

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1997, XP002312314 BRN 7615316 BRN 4217680 Zusammenfassung & HO, PAUL KWOK-KEUNG ET AL.: J.CHEM.SOC. DALTON TRANS., Nr. 9, 1996, Seiten 1829-1834, -----	20
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1993, XP002312315 Database accession no. BRN 5890400; BRN 5896018 Zusammenfassung & LHOTAK, P. ET AL.: COLLECT. CZECH. COMMUN., Bd. 57, Nr. 9, 1992, Seiten 1937-1946, -----	20
X	DATABASE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUTE FOR ORGANIC CHEMISTRY, FRANKFURT-MAIN, DE; 1991, XP002312316 Database accession no. BRN 4622990 Zusammenfassung & MATAKA ET AL.: J. HETEROCYCL. CHEM., Nr. 19, 1982, Seiten 1481-1488, -----	20

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. **20 (teilweise)**
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
 Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 20 (teilweise)

Die Recherche bezüglich der Liganden gemäss Anspruch 20 ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr grosse Zahl neuheitsschädlicher Dokumente. Diese Zahl ist so gross, dass sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Artikels 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf Liganden mit V = 1,3-C6H4

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit, der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern -s Aktenzeichen
PCT/EP2004/011890

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 02068435	A	06-09-2002	DE	10109027 A1		05-09-2002
			WO	02068435 A1		06-09-2002
			EP	1363923 A1		26-11-2003
			JP	2004531485 T		14-10-2004
			US	2004138455 A1		15-07-2004
WO 0170395	A	27-09-2001	AU	3942301 A		03-10-2001
			WO	0170395 A2		27-09-2001
US 6613583	B1	02-09-2003	AU	8168498 A		19-01-1999
			US	6012680 A		11-01-2000
			WO	9900299 A1		07-01-1999